

# ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE • BAND 40 • HEFT 3 • 1941

## *Zur Theorie*

### *der elektrischen Transporterscheinungen im Magnetfeld*

*Von J. Meixner*

#### 1. Übersicht

Unter elektrischen Transporterscheinungen versteht man alle durch den Transport elektrischer Ladung im Metall bedingten Effekte. Hierzu gehört in erster Linie die Elektrizitätsströmung, aber auch die Wärmeleitung, da diese in Metallen und Legierungen im allgemeinen überwiegend durch die bewegten Ladungsträger erfolgt. Ferner gehören hierzu die thermoelektrischen Effekte. In anisotropen, nichtregulären Kristallstrukturen sind alle diese Erscheinungen durch Tensoren zu beschreiben; in polykristallinem Material, aber auch in regulären Einkristallen reduzieren sich diese Tensoren auf Skalare.

Mit der Anisotropie ist das Auftreten von Quereffekten verknüpft. Z. B. gibt es im wärmedurchflossenen Einkristallstab, der nicht parallel zu einer kristallographischen Hauptachse geschnitten ist, neben der longitudinalen auch eine transversale Thermokraft<sup>1)</sup>. Ferner weist die tensorielle Fassung des Ohmschen Gesetzes darauf hin, daß neben dem longitudinalen Spannungsabfall im stromdurchflossenen Einkristallstab auch eine transversale elektrische Feldstärke auftreten kann (gelegentlich als natürlicher Halleffekt bezeichnet).

Im Magnetfeld tritt eine Anzahl neuer Effekte auf; das ist verständlich, weil selbst ein polykristallines Material im Magnetfeld eine Vorzugsrichtung aufgeprägt erhält; dann ist aber eine Anisotropie der verschiedenen Eigenschaften zu erwarten, wie sie im natürlichen nichtregulären Einkristall schon ohne Magnetfeld vorhanden ist. Man kann daher ein polykristallines Material im Magnetfeld als magnetischen Einkristall bezeichnen. In einem solchen treten, in Analogie zu den oben erwähnten Quereffekten bei natürlichen Einkristallen magnetische Quereffekte (Halleffekt, 1. Righi-Leduc-Effekt, Ettingshauseneffekt, 1. Ettingshausen-Nernst-Effekt) auf. In anisotropen Einkristallen im Magnetfeld treten die natürlichen und die magnetischen

Quereffekte gleichzeitig auf. Daneben ändern auch die longitudinalen Effekte (elektrische und thermische Leitfähigkeit, Thermokraft usw.) ihre Größe in einer von Betrag und Richtung des Magnetfelds nicht einfach abhängenden Weise.

Trotz ihrer Vielfältigkeit lassen sich alle diese Erscheinungen durch einen verhältnismäßig einfachen und physikalisch anschaulichen Ansatz beschreiben [vgl. (30) und (31)], der sich unter recht allgemeinen Voraussetzungen aus thermodynamischen Betrachtungen ergibt<sup>2)</sup>, der aber auch durch eine kinetische Theorie, wie die Elektronentheorie der Metalle begründet werden kann. Dieser Ansatz besagt:

1. Im homogenen Leiter mit Temperaturgefälle geht in das Ohmsche Gesetz neben der elektrischen Feldstärke des elektromagnetischen Felds noch eine eingeprägte elektrische Feldstärke ein, die vom Temperaturgefälle und den Inhomogenitäten des Materials in linearer Weise abhängt.

2. Der Wärmestrom setzt sich im stromdurchflossenen Leiter mit Temperaturgefälle aus zwei Anteilen zusammen. Der erste ist der gewöhnliche Wärmestrom infolge des Temperaturgefälles, der zweite gibt die Energie, die beim Fließen des elektrischen Stroms von den Elektrizitätssträgern mitgeführt wird.

Dieser Ansatz enthält bei beliebiger Kristallstruktur zunächst 36 Koeffizienten, die außer von Material und Temperatur noch von Betrag und Richtung des Magnetfelds abhängen. Zwischen ihnen bestehen Beziehungen, deren Herleitung aus der Elektronentheorie der Metalle das Ziel dieser Arbeit ist. Sie haben ihren Ursprung im Prinzip der mikroskopischen Reversibilität. Spezialfälle sind z. B. die Thomsonsche Beziehung zwischen Thermokraft und Peltiereffekt, die Symmetrie der Tensoren der elektrischen und der thermischen Leitfähigkeit ohne Magnetfeld, die Unveränderlichkeit der elektrischen und der thermischen Leitfähigkeit bei Umkehrung des Magnetfelds. Eine Zusammenstellung der wichtigeren Spezialfälle und einen Vergleich mit experimentellen Ergebnissen enthält Abschn. 2.

Von den 36 Koeffizienten sind auf Grund dieser Beziehungen nur 21 unabhängig. Von diesen gehören sechs zum Tensor der elektrischen Leitfähigkeit, ebenso viele zum Tensor der Wärmeleitfähigkeit und neun zum Tensor der absoluten Thermokraft, durch den auch die Tensoren des Peltiereffekts und des Thomsoneffekts bestimmt sind. Berücksichtigt man die Symmetrieverhältnisse des Kristallgitters, so kann sich diese Zahl weiter reduzieren. In polykristallinem Material (ohne ausgezeichnete Richtung) reduziert sich die Zahl der unabhängigen Koeffizienten auf neun; sie lassen

sich durch neun unabhängige Parameter ausdrücken, die nicht von der Richtung, sondern nur vom Betrag des Magnetfelds abhängen.

Abschn. 3 enthält die Beweise nach der Elektronentheorie der Metalle und Abschn. 4 behandelt den Zusammenhang mit dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität.

## 2. Theoretische Ergebnisse; Vergleich mit dem Experiment

Die allgemeine Beziehung (35) für die elektrischen Transporterscheinungen enthält eine Reihe von bemerkenswerten Spezialfällen.

1. Ohne Magnetfeld sind die Tensoren der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit bei beliebiger Kristallstruktur symmetrisch.

2. Die Tensoren  $\epsilon_{ik}$  der absoluten Thermokraft und des Peltiereffekts  $\Pi_{ik}$  brauchen nicht symmetrisch zu sein; zwischen ihnen besteht der Zusammenhang  $T\epsilon_{ik} = \Pi_{ik}$  für alle  $i, k$ , wenn  $H = 0$ . Die Behauptungen 1 und 2 ergeben sich schon aus Untersuchungen von Uehling<sup>3)</sup> und Kohler<sup>4)</sup>.

3. Die elektrische Leitfähigkeit eines Kristallstabs im Magnetfeld bleibt ungeändert, wenn man das Magnetfeld durch ein gleichgroßes entgegengesetzt gerichtetes ersetzt, kurz gesagt, wenn man das Magnetfeld umkehrt. Das gilt sowohl im isothermen Kristallstab wie auch bei dem transversalen Temperaturgefälle, welches sich bei seitlicher Wärmeisolierung des Kristallstabs einstellt. Damit finden die Ansätze von Voigt<sup>5)</sup> für Halleffekt und Widerstandsänderung in Einkristallen bei schwachen Magnetfeldern ihre Rechtfertigung. Die allgemeineren Ansätze von Kohler<sup>6)</sup> sind nur für die thermoelektrischen Erscheinungen notwendig.

4. Die Wärmeleitfähigkeit eines Kristallstabs im Magnetfeld bleibt ungeändert, wenn man das Magnetfeld umkehrt.

5. In den Aussagen 3 und 4 ist enthalten, daß es keinen longitudinalen Halleffekt und 1. Righi-Leduc-Effekt gibt.

6. Im Gegensatz zu elektrischer und thermischer Leitfähigkeit im Magnetfeld sind bei den thermoelektrischen Effekten Umkehr-effekte nicht auf Grund von (35) auszuschließen.

7. Unter dem Ettingshauseneffekt bzw. 1. Ettingshausen-Nernst-Effekt versteht man den transversalen Peltiereffekt bzw. die transversale Thermokraft im magnetischen Einkristall. In polykristallinem Material gilt für die Koeffizienten dieser Effekte bei beliebig starkem Magnetfeld eine Beziehung, die sich von der zweiten Thomsonschen Beziehung in Einkristallen ohne Magnetfeld im Vorzeichen unterscheidet.

Nach den vorliegenden Beobachtungen ist hierzu folgendes zu sagen:

1. Ob die Tensoren der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit notwendig für  $H = 0$  symmetrisch sein müssen, läßt sich heute experimentell noch nicht entscheiden. Man kennt kein Metall und keine Legierung, deren Kristallstruktur nicht eine ausgezeichnete Hauptachse hat. Beim Vorhandensein einer solchen folgt aber schon aus Symmetriegründen, daß alle Tensoren zweiter Stufe, also die Tensoren der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, aber auch die der drei thermoelektrischen Effekte, symmetrisch sein müssen. Für diese Aussage spricht aber, daß man bei Nichtleitern ohne ausgezeichnete kristallographische Hauptachse keine Asymmetrie des Wärmeleitungstensors feststellen konnte. Hierzu sind die Untersuchungen von Soret<sup>7)</sup> und Voigt<sup>8)</sup> zu erwähnen.

2. In polykristallinem Material und in Einkristallen ist die zweite Thomsonsche Beziehung innerhalb der Meßfehlergrenzen erfüllt. Die experimentelle Literatur hierzu ist bei Meissner<sup>9)</sup> ausführlich zusammengestellt.

3. Über die Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von der Richtung des Magnetfeldes liegt eine Reihe von Messungen im transversalen Magnetfeld bei tiefen Temperaturen vor. Grüneisen und Adenstedt<sup>10)</sup> finden an einem Berylliumeinkristall, der parallel zur hexagonalen Achse vom elektrischen Strom durchflossen wird, bei Drehung des Magnetfeldes um  $360^\circ$  um den Stab herum eine sechszählige Symmetrie des elektrischen Widerstands. Dieses Ergebnis ist aber schon aus reinen Symmetriebetrachtungen zu folgern, wie sie vom Verf. durchgeführt worden sind<sup>11)</sup>; es besagt also nichts über die mögliche Existenz eines Umkehreffekts. In einem Berylliumeinkristall, in dem der elektrische Strom senkrecht zur hexagonalen Achse fließt, finden Grüneisen und Erfling<sup>12)</sup> eine zweizählige Symmetrie des elektrischen Widerstands bezüglich der Stromrichtung als Achse bei Drehung des transversalen Magnetfeldes bei  $-183^\circ$ ,  $-195$  und  $-253^\circ$  für Magnetfelder bis zu 12000 Oe unabhängig von der Lage der binären Achse zur Stromrichtung, d. h. es gibt hier keinen Umkehreffekt, obwohl er in diesem Fall durch Symmetriebetrachtungen allein nicht auszuschließen wäre. In vier Wismutproben verschiedener Orientierung (Bi 66, Bi 13, Bi 51, Bi 72), in denen der elektrische Strom weder genau senkrecht noch parallel zur ausgezeichneten Hauptachse fließt, ist von Grüneisen und Gielessen<sup>13)</sup> bei  $-183$  und  $-195^\circ\text{C}$  in transversalen Magnetfeldern bis zu 6100 Oe ebenfalls kein Umkehreffekt gefunden worden. In den zahlreichen Messungen von Justi und Mitarbeitern<sup>14)</sup> mit



meist transversalen Magnetfeldern zum Teil bis über 40000 Oe und bei Temperaturen bis zu  $4,2^{\circ}$  abs. herab wurden stets für einzelne oder mehrere Richtungen Kontrollmessungen mit umgekehrtem Magnetfeld durchgeführt. Der Widerstand blieb bei allen in diesen Arbeiten untersuchten Metallen von der Umkehrung des Magnetfelds unbeeinflusst. Einen Umkehreffekt zeigt jedoch nach noch nicht veröffentlichten Messungen von Justi und Scheffers eine mit Au 11 bezeichnete Goldprobe [nähere Kennzeichnung von Au 11 bei Meissner und Scheffers<sup>15)</sup>]. Er beträgt für manche Richtungen des transversalen Magnetfeldes bis zu einigen Prozent und liegt deutlich außerhalb der Meßfehler. Nach Mitteilung von Herrn Justi könnten daran nicht atomar verteilte, sondern längs Korngrenzen ausgeschiedene Verunreinigungen schuld sein; dann würde auch kein Widerspruch mit der theoretischen Aussage der Nichtexistenz eines Umkehreffekts vorliegen, da diese sich auf homogenes Material bezieht. In anderer Hinsicht bemerkenswert ist das Verhalten der von Justi und Scheffers untersuchten Goldprobe Au 5<sup>16)</sup>. Ihr Widerstand ändert sich mit einer Umkehrung der Stromrichtung; das bedeutet ein Versagen der allgemeinen tensoriellen Fassung des Ohmschen Gesetzes und man könnte daher an eine Art Gleichrichterwirkung an Korngrenzen denken, um so mehr, als der Restwiderstand von Au 5 größer und die Reinheit daher geringer ist als bei den anderen untersuchten Goldproben. Ein Umkehreffekt des Magnetfelds ist jedoch an Au 5 nicht vorhanden, wenn man für den Widerstand den Mittelwert bei entgegengesetzten Stromrichtungen nimmt.

4. Einen Umkehreffekt der Wärmeleitfähigkeit im transversalen Magnetfeld finden Grüneisen und Gielessen<sup>13)</sup> an der Wismutprobe Bi 72 (Wärmestrom fast senkrecht zur ausgezeichneten Hauptachse) bei  $-182^{\circ}\text{C}$  und 1500 bzw. 6100 Oe; das Magnetfeld wird um  $360^{\circ}$  um die Richtung des Wärmestroms gedreht. Der Umkehreffekt beträgt bis zu etwa 2 bzw.  $5\%$ . Man könnte auch hier an sekundäre Einflüsse denken, da ja die Eigenschaften des Wismut bekanntlich gegen die geringsten Verunreinigungen sehr empfindlich sind. Dagegen wurde von Grüneisen und Erling<sup>12)</sup> an einem Berylliumstäbchen senkrecht zur ausgezeichneten Hauptachse in transversalen Magnetfeldern bis zu 12000 Oe und Temperaturen von  $-183$ ,  $-195$  und  $-253^{\circ}\text{C}$  unabhängig von der Lage der binären Nebenachse zur Stromrichtung kein Umkehreffekt gefunden. An der Wolframprobe W1 haben Grüneisen und Adenstedt<sup>17)</sup> den Umkehreffekt in einer Richtung nachgeprüft [ $21,8^{\circ}$  abs., 6100 Oe, Wärmestrom um etwa  $9^{\circ}$  gegen (110) geneigt]. Die Frage, ob ein

hier beobachteter kleiner Umkehreffekt noch reell ist oder innerhalb der Meßfehler liegt, wurde nicht entschieden. Bei Antimon findet Rausch keinen Umkehreffekt der Wärmeleitfähigkeit (noch nicht veröffentlicht).

5. Aus den Messungen des transversalen Halleffekts an Wismuteinkristallen von Verleger<sup>19)</sup> ist zu schließen, daß in diesem Metall die elektrische Feldstärke des Halleffekts auch eine Komponente in Richtung des Stromes hat. Das würde eine Widerstandsänderung bedingen, die in schwachen Magnetfeldern proportional zum Magnetfeld ist, die also mit einer Umkehrung des Magnetfelds ihr Zeichen wechseln würde. Sie würde unterhalb von etwa 7000 Oe bei geeigneten Orientierungen die quadratische Widerstandsänderung überwiegen<sup>11)</sup>. Eine solche Widerstandsänderung wurde von Shoenberg<sup>19)</sup> gesucht, aber nicht gefunden. Außerdem lassen sich nach Shoenberg die Verlegerschen Messungen an Einkristallen und an polykristallinem Wismut sowie die Messungen von van Everdingen<sup>20)</sup> an Wismuteinkristallen schwer in Einklang bringen. Im Hinblick auf diese Diskrepanzen darf man vom experimentellen Standpunkt aus die Frage nach der Existenz eines longitudinalen Halleffekts wohl noch als offen betrachten.

Über die Existenz eines longitudinalen 1. Righi-Leduc-Effekts liegen keine diskutierbaren Messungen vor.

6. Umkehreffekte der Thermokraft im Magnetfeld sind von Grüneisen und Gielessen<sup>21)</sup> an Wismut, sowie von Grüneisen und Erfling<sup>22)</sup> an Beryllium beobachtet worden.

7. Die Beziehung zwischen Ettingshauseneffekt und 1. Ettingshausen-Nernst-Effekt kann man innerhalb der allerdings noch recht großen Meßfehler als bestätigt ansehen. Eine Zusammenstellung der experimentellen Literatur findet sich bei Meissner<sup>8)</sup>.

Zusammenfassend darf man wohl sagen, daß die Gültigkeit der Beziehungen (35) zwischen den elektrischen Transporterscheinungen im Magnetfeld im allgemeinen bestätigt ist. In den wenigen Fällen, wo Abweichungen vorliegen, ist vielleicht mit sekundären Ursachen zu rechnen.

### 3. Die Fundamentalgleichung der elektrischen Transporterscheinungen und ihre Lösung

In der Elektronentheorie der Metalle wird die Geschwindigkeit  $\vec{v}$  eines Leitungselektrons der Energie  $E$  durch Angabe seines Wellenzahlvektors  $\vec{k}$  ausgedrückt. Es gilt

$$(1) \quad \hbar \vec{v} = \text{grad}_k E(k_1, k_2, k_3).$$

$\hbar$  ist das Plancksche Wirkungsquantum dividiert durch  $2\pi$ .  $\hbar \vec{k}$  ist der Impuls des Elektrons.  $\text{grad}_{\vec{k}}$  bzw.  $\text{grad}_{\vec{r}}$  bedeutet Bildung des Gradienten bezüglich der Komponenten  $k_1, k_2, k_3$  des Wellenzahlvektors  $\vec{k}$ , bzw.  $x_1, x_2, x_3$  des Ortsvektors  $\vec{r}$ . Als Phasenraum sei ein sechsdimensionaler Raum mit den Koordinaten  $k_1, k_2, k_3, x_1, x_2, x_3$  bezeichnet. Dann können wegen der für Elektronen geltenden Fermistatistik in jeder Zelle des Phasenraums der Größe  $(2\pi)^3$  höchstens zwei Elektronen (mit entgegengesetztem Spin) untergebracht werden. Wir bezeichnen die Zahl der Elektronen in jeder solchen Zelle mit  $2f(\vec{k}, \vec{r}, t)$ . Der totale Differentialquotient von  $f$  nach der Zeit  $t$  gibt die zeitliche Änderung von  $f$  bei mitbewegter Zelle. Es gilt

$$(2) \quad \frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + (\vec{k}, \text{grad}_{\vec{k}} f) + (\vec{v}, \text{grad}_{\vec{r}} f).$$

$\hbar \vec{k}$  ist die zeitliche Änderung des Impulses gleich der wirkenden Kraft. Sie ist der Bewegungsgleichung

$$(3) \quad \hbar \vec{k} = e \vec{F} + e \left[ \frac{\vec{v}}{c}, \vec{H} \right]$$

zu entnehmen.  $\vec{F}$  = elektrische,  $\vec{H}$  = magnetische Feldstärke,  $e$  = Ladung des Elektrons ( $< 0$ ),  $c$  = Lichtgeschwindigkeit.

Die totale Änderung von  $f$  muß gleich der zeitlichen Änderung von  $f$  durch Stöße der Elektronen mit den Gitterschwingungen sein, d. h. (ungestrichene Größen haben immer das Argument  $\vec{k}$ , gestrichene das Argument  $\vec{k}'$ )

$$(4) \quad \frac{df}{dt} = \int \left[ W(\vec{k}', \vec{k}) f' (1 - f) - W(\vec{k}, \vec{k}') f (1 - f') \right] d\tau_{\vec{k}'}.$$

Dabei ist angenommen, daß sich die Gitterschwingungen im thermischen Gleichgewicht befinden; das Ergebnis der folgenden Rechnungen ist von dieser Annahme unabhängig.  $4\pi^3 W(\vec{k}', \vec{k})$  ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron in der Zeiteinheit aus der Zelle  $\vec{k}', \vec{r}$  in die Zelle  $\vec{k}, \vec{r}$  gestreut wird (bei der Streuung bleibt  $\vec{r}$  fest, nur  $\vec{k}$  ändert sich). Die Zahl der Übergänge ist proportional zu  $f'$ , d. h. zur Besetzung der Zelle  $\vec{k}', \vec{r}$  und zu  $1 - f$ , d. h. zur Zahl der freien Plätze in der Zelle  $\vec{k}, \vec{r}$ . Entsprechend ist das andere Glied

im Integranden für die Zahl der Übergänge  $\vec{k}, \vec{r} \rightarrow \vec{k}', \vec{r}$  zu deuten.  $d\tau_k = dk_1 dk_2 dk_3$  ist das Volumenelement im Wellenzahlraum.

Nach (2), (3), (4) lautet die Fundamentalgleichung der elektrischen Transporterscheinungen für den stationären Zustand  $\left(\frac{\partial f}{\partial t} = 0\right)$

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{e}{\hbar} \left( \vec{F} + \left[ \frac{\vec{v}}{c}, \vec{H} \right], \text{grad}_k f \right) + (\vec{v}, \text{grad}_r f) \\ & = \int [W(\vec{k}', \vec{k}) f'(1-f) - W(\vec{k}, \vec{k}') f(1-f')] d\tau_{k'} \end{aligned} \right.$$

Für  $\vec{F} = 0$ ,  $\vec{H} = 0$ ,  $\text{grad}_r T = 0$  und homogenes Material (d. h.  $\text{grad}_r f = 0$ ) muß die Fundamentalgleichung (5) durch die ungestörte Fermiverteilung  $f_0$  erfüllt sein:

$$(6) \quad \frac{1}{f_0} = e^{\frac{\epsilon - \zeta}{kT}} + 1.$$

$\zeta$  ist das thermodynamische Potential pro Elektron des Metallelektronengases. Es ist ebenso, wie die Übergangswahrscheinlichkeiten  $W(\vec{k}', \vec{k})$ , temperatur- und materialabhängig.

Im Gleichgewicht  $f = f_0$  muß der Integrand in (5) für sich verschwinden, da dann die Zahl der Übergänge  $\vec{k} \rightarrow \vec{k}'$  gleich der Zahl der umgekehrten Übergänge ist (diese Aussage wird als Prinzip des detaillierten Gleichgewichts bezeichnet; es hängt eng mit dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität zusammen). Das gibt

$$(7) \quad W(\vec{k}', \vec{k}) f_0'(1-f_0) = W(\vec{k}, \vec{k}') f_0(1-f_0').$$

Für die Lösung von (5) mit elektrischem und magnetischem Feld, sowie Temperaturgradient und Materialinhomogenitäten ist der Ansatz naheliegend

$$(8) \quad f = f_0 + \frac{f_0(1-f_0)}{M} \cdot \varphi_1 + \varphi_2.$$

$\varphi_1$  soll linear von  $\vec{F}$ ,  $\text{grad}_r T$  und  $\text{grad}_r \zeta$  abhängen, während  $\varphi_2$  höhere Potenzen bzw. Produkte dieser Ausdrücke enthalten soll. Der Koeffizient von  $\varphi_1$  in (8) ist für das folgende zweckmäßig gewählt.  $M(\vec{k})$  ist eine Abkürzung, gegeben durch

$$(9) \quad M^2 = \int W(\vec{k}', \vec{k}) f_0'(1-f_0) d\tau_{k'}.$$

Ferner soll noch die Abkürzung [vgl. (7)]

$$(10) \quad U(\vec{k}, \vec{k}') = U(\vec{k}', \vec{k}) = \frac{W(\vec{k}', \vec{k}) f_0'(1-f_0)}{M(\vec{k}) M(\vec{k}')}$$

eingeführt werden. Damit geht die Gl. (5) nach Einführen des Ansatzes (8) unter Beachtung von (7) in zwei Gleichungen für  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  über. Die Gleichung für  $\varphi_1$  lautet

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{M} \left( e\vec{F} - T \operatorname{grad}_r \frac{\zeta}{T}, \vec{v} \right) \frac{\partial f_0}{\partial E} - \frac{1}{M} \left( \vec{v}, \frac{E}{T} \operatorname{grad}_r T \right) \frac{\partial f_0}{\partial E} \\ = -\varphi_1 + \int U(\vec{k}, \vec{k}') \varphi_1' d\tau_{k'} \\ - \frac{e}{\hbar M} \left( \left[ \frac{\vec{v}}{c} \vec{H} \right], \operatorname{grad}_k \right) f_0(1-f_0) \frac{\varphi_1}{M} \end{aligned} \right.$$

Bei ihrer Herleitung ist noch von den Beziehungen

$$(12) \quad \operatorname{grad}_k f_0 = \operatorname{grad}_k E \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} = \hbar \vec{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E}$$

und

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} \operatorname{grad}_r f_0 &= \frac{\partial f_0}{\partial T} \operatorname{grad}_k T + \frac{\partial f_0}{\partial \zeta} \operatorname{grad}_k \zeta, \\ \frac{\partial f_0}{\partial T} &= -\frac{E-\zeta}{T} \frac{\partial f_0}{\partial E}, \quad \frac{\partial f_0}{\partial \zeta} = -\frac{\partial f_0}{\partial E} \end{aligned} \right.$$

Gebrauch gemacht. Die Gleichung für  $\varphi_2$  interessiert hier nicht; sie gibt die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz und vom Gesetz der Wärmeleitung (Wärmestrom proportional zum Temperaturgefälle), sowie Effekte von der Art des thermoelektrischen Homogeneffekts von Benedicks.

Die Gl. (11) ist eine Integrodifferentialgleichung für  $\varphi_1$ . Für  $\vec{H}=0$  reduziert sie sich auf eine Fredholmsche Integralgleichung mit symmetrischem Kern, die man formal durch Einführung des reziproken Kerns lösen kann [vgl. Uehling<sup>3)</sup> und Kohler<sup>4)</sup>]. Auch für  $\vec{H} \neq 0$  läßt sich die formale Lösung leicht angeben, wenn man sich des Operatorenkalküls bedient. Wir definieren zwei Operatoren  $O_0$  und  $O_1(\vec{H})$  durch

$$(14) \quad O_0 \psi(\vec{k}) = \int U(\vec{k}, \vec{k}') \psi' d\tau_{k'}$$

und

$$(15) \quad O_1(\vec{H}) \psi(\vec{k}) = -\frac{e}{\hbar M} \left( \left[ \frac{\vec{v}}{c} \vec{H} \right], \operatorname{grad}_k \right) f_0(1-f_0) \frac{\psi}{M}.$$

Der erste Operator ist wegen (10) symmetrisch, d. h. es gilt

$$(16) \quad \int \chi O_0 \psi d\tau_k = \int \psi O_0 \chi d\tau_k = \iint U(\vec{k}, \vec{k}') \psi \chi' d\tau_k d\tau_{k'}$$

für zwei beliebige Funktionen  $\psi$  und  $\chi$ , wenn nur die Doppelintegrale in (16) existieren und die Reihenfolge der Integrationen beliebig ist; das ist aber bei den hier in Frage kommenden Funktionen immer erfüllt. Für den zweiten, vom Magnetfeld abhängigen Operator gilt

$$(17) \quad \int \chi O_1(\vec{H}) \psi d\tau_k = \int \psi O_1(-\vec{H}) \chi d\tau_k.$$

Zum Beweis beachte man, daß nach (1)

$$\operatorname{div}_k \left[ \frac{\vec{v}}{c} \vec{H} \right] = \left[ \vec{H}, \operatorname{rot}_k \frac{\vec{v}}{c} \right] = \frac{1}{\hbar c} [\vec{H}, \operatorname{rot}_k \operatorname{grad}_k E] = 0,$$

daß ferner jede Funktion der Energie, also auch  $f_0(1 - f_0)$  mit dem Differentialoperator  $\left( \left[ \frac{\vec{v}}{c} \vec{H} \right], \operatorname{grad}_k \right)$  wegen (1) vertauschbar ist und daß sich die beiden Integrale in (17) in ein Integral über

$$\operatorname{div}_k \left( \left[ \frac{\vec{v}}{c} \vec{H} \right] \frac{\chi}{M} \cdot \frac{\psi}{M} f_0(1 - f_0) \right)$$

über den ganzen Raum zusammenfassen lassen, das sich in ein Oberflächenintegral im Unendlichen verwandeln läßt. Dieses verschwindet, wenn der Integrand im Unendlichen hinreichend stark verschwindet, und das ist bei den hier in Frage kommenden Funktionen  $\psi$  und  $\chi$  immer der Fall.

Für die Summe  $O(H)$  der beiden Operatoren  $O_0$  und  $O_1(H)$  gilt daher auch

$$(18) \quad \int \chi O(\vec{H}) \psi d\tau_k = \int \psi O(-\vec{H}) \chi d\tau_k.$$

Kürzt man die linke Seite von (5) mit  $\Phi$  ab, so lautet die Integrodifferentialgleichung, als Operatorengleichung geschrieben,

$$(19) \quad \Phi = -\varphi_1 + O(\vec{H}) \varphi_1.$$

Nach  $\varphi_1$  aufgelöst gibt sie

$$(20) \quad \varphi_1 = \bar{O}(\vec{H}) \Phi,$$

wo  $\bar{O}(\vec{H})$  ein neuer Operator ist. Auch für ihn gilt die Gl. (18). Das sieht man am einfachsten, wenn man (19) durch das Verfahren der sukzessiven Approximation löst

$$\varphi_1 = -\Phi - O(\vec{H}) \Phi - O(\vec{H}) O(\vec{H}) \Phi - \dots$$



und für jede Potenz von  $O(\vec{H})$  in dieser Entwicklung die Gl. (18) beweist. Für die zweite Potenz geht das so

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{V}} O(\vec{H}) [O(\vec{H}) \psi] d\tau_k &= \int_{\mathcal{V}} O(\vec{H}) \psi [O(-\vec{H}) \chi] d\tau_k \\ &= \int_{\mathcal{V}} [O(-\vec{H}) \chi] O(\vec{H}) \psi d\tau_k = \int_{\mathcal{V}} \psi O(-\vec{H}) O(-\vec{H}) \chi d\tau_k \end{aligned}$$

und entsprechend für die höheren Potenzen.

Die elektrische Stromdichte ergibt sich durch Summation über die Ströme  $e \vec{v}$  aller Elektronen der Volumeneinheit, also nach (8) zu

$$(21) \quad \vec{J} = \frac{1}{4\pi^3} \int e \vec{v} f d\tau_k = \frac{e}{4\pi^3} \int \vec{v} \frac{f_0(1-f_0)}{M} \varphi_1 d\tau_k,$$

wenn wir das Glied  $\varphi_2$  in  $f$  vernachlässigen und beachten, daß die ungestörte Fermi-Verteilung  $f_0$  keinen Beitrag zum Strom liefert. Ebenso ergibt sich die Wärmestromdichte zu

$$(22) \quad \vec{W} = \frac{1}{4\pi^3} \int E \vec{v} \frac{f_0(1-f_0)}{M} \varphi_1 d\tau_k.$$

Einsetzen von  $\varphi_1$  aus (20) und von  $\Phi$  aus (11) gibt dann, wenn wir die Vektoren durch ihre Komponenten darstellen (über jeden in einem Summanden doppelt vorkommenden Index ist im folgenden von 1 bis 3 zu summieren, ohne daß das Summationszeichen besonders angeschrieben wird)

$$(23) \quad J_i = S_{ik}^1(\vec{H}) \left[ F_k - \frac{T}{e} \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \frac{\zeta}{T} \right) \right] - \frac{1}{T} S_{ik}^2(\vec{H}) \frac{\partial T}{\partial x_k},$$

$$(24) \quad W_i = S_{ik}^3(\vec{H}) \left[ F_k - \frac{T}{e} \frac{\partial}{\partial x_k} \left( \frac{\zeta}{T} \right) \right] - \frac{1}{T} S_{ik}^4(\vec{H}) \frac{\partial T}{\partial x_k},$$

wo

$$(25) \quad S_{ik}^1(\vec{H}) = \frac{e^2}{4\pi^3} \int v_i \frac{f_0(1-f_0)}{M} O(\vec{H}) \left[ \frac{v_k}{M} \frac{\partial f_0}{\partial E} \right] d\tau_k,$$

$$(26) \quad S_{ik}^2(\vec{H}) = \frac{e}{4\pi^3} \int v_i \frac{f_0(1-f_0)}{M} O(\vec{H}) \left[ \frac{v_k}{M} E \frac{\partial f_0}{\partial E} \right] d\tau_k,$$

$$(27) \quad S_{ik}^3(\vec{H}) = \frac{e}{4\pi^3} \int E v_i \frac{f_0(1-f_0)}{M} O(\vec{H}) \left[ \frac{v_k}{M} \frac{\partial f_0}{\partial E} \right] d\tau_k,$$

$$(28) \quad S_{ik}^4(\vec{H}) = \frac{1}{4\pi^3} \int E v_i \frac{f_0(1-f_0)}{M} O(\vec{H}) \left[ \frac{v_k}{M} E \frac{\partial f_0}{\partial E} \right] d\tau_k.$$

Nun ist  $f_0(1-f_0) = -kT \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E}$ . Anwendung der Eigenschaft (18) von  $O(\vec{H})$  gibt daher sofort

$$(29) \quad \begin{cases} S_{ik}^1(\vec{H}) = S_{ki}^1(-\vec{H}); & S_{ik}^2(\vec{H}) = S_{ki}^3(-\vec{H}); \\ S_{ik}^3(\vec{H}) = S_{ki}^2(-\vec{H}); & S_{ik}^4(\vec{H}) = S_{ki}^4(-\vec{H}). \end{cases}$$

$S_{ik}^1(\vec{H})$  ist der Tensor der elektrischen Leitfähigkeit; auch der reziproke Tensor, der Widerstandstensor hat die Eigenschaft

$$R_{ik}(\vec{H}) = R_{ki}(-\vec{H}).$$

Auflösung von (23) und (24) nach den  $F_i$  und  $W_i$  gibt

$$(30) \quad F_i = R_{ik}(\vec{H}) J_k - \epsilon_{ik}(\vec{H}) \frac{\partial T}{\partial x_k} + \frac{1}{e} \frac{\partial \zeta}{\partial x_i},$$

$$(31) \quad W_i = -\Pi_{ki}(\vec{H}) J_k - x_{ik}(\vec{H}) \frac{\partial T}{\partial x_k} + \frac{\zeta}{e} J_i.$$

Die drei Tensoren  $\epsilon_{ik}$ ,  $\Pi_{ik}$ ,  $x_{ik}$  sind definiert durch

$$(32) \quad T \epsilon_{ik} = \frac{\zeta}{e} \delta_{ik} - R_{ij} S_{jk}^2,$$

$$(33) \quad \Pi_{ik} = \frac{\zeta}{e} \delta_{ik} - S_{kj}^3 R_{ji},$$

$$(34) \quad T x_{ik} = S_{ik}^4 - S_{ij}^3 R_{je} S_{ek}^2.$$

Der Tensor  $\epsilon_{ik}$  ist der Tensor der absoluten Thermokraft,  $\Pi_{ik}$  der des Peltiereffekts und  $x_{ik}$  der der Wärmeleitfähigkeit<sup>2)</sup>.  $\delta_{ik}$  = Einheits-tensor. Wegen (29) folgt aus (32), (33), (34)

$$(35) \quad R_{ik}(\vec{H}) = R_{ki}(-\vec{H}), \quad T \epsilon_{ik}(\vec{H}) = \Pi_{ik}(-\vec{H}), \quad x_{ik}(\vec{H}) = x_{ki}(-\vec{H}).$$

Für die galvanomagnetischen, thermoelektrischen und thermomagnetischen Effekte bestehen also allgemeine Gesetzmäßigkeiten, die nicht schon aus den Symmetrieverhältnissen der Kristallgitter folgen.

Die in Abschn. 2 dieser Arbeit angegebenen speziellen Eigenschaften der elektrischen Transportscheinungen folgen unmittelbar aus den allgemeinen Formeln (35).

1. und 2. Man braucht nur in (35)  $\vec{H} = 0$  zu setzen.

3. Die  $x_i$ -Achse sei in die Stromrichtung gelegt. Dann ist für die an den Kristallstab anzulegende Spannung bei gegebener Strom-

dicke die Feldstärkenkomponente in der  $x_1$ -Richtung maßgebend, d. h. die Komponente  $R_{11}(\vec{H})$  des Widerstandstensors. Nach (35) ist  $R_{11}(\vec{H}) = R_{11}(-\vec{H})$ . Für den seitlich gegen Wärmeaustausch geschützten Stab ist der Beweis etwas umständlicher.

4. Fließt der Wärmestrom in der  $x_1$ -Richtung, so ist die Komponente des Temperaturgefälles in der  $x_1$ -Richtung durch  $\lambda_{11}$  bestimmt;  $\lambda_{ik}$  ist der Tensor des Wärmewiderstandes, also reziprok zum Tensor  $\alpha_{ik}$ . Aus (35) folgt  $\lambda_{11}(\vec{H}) = \lambda_{11}(-\vec{H})$ .

5. Das ist mit 3. und 4. erledigt.

6. Für die longitudinale Thermokraft in der  $x_1$ -Richtung (= Richtung von grad  $T$ ) ist die Komponente  $\epsilon_{11}(\vec{H})$  des Tensors der absoluten Thermokraft, für einen Umkehr effekt daher  $\epsilon_{11}(\vec{H}) - \epsilon_{11}(-\vec{H})$  maßgebend. (35) gibt keine Aussage über diese Differenz. Für die Komponente der Thermokraft in Richtung des Wärmestroms, die einfacher zu messen ist, ist ein etwas anderer Ausdruck maßgebend. Aber auch hier sind nach (35) Umkehr effekte durchaus möglich.

7. Hat der elektrische Strom bzw. der Wärmestrom die  $x_1$ -Richtung, das Magnetfeld die  $x_2$ -Richtung, so ist der Koeffizient  $B_E$  des Ettingshausen effekts durch  $HB_E = \Pi_{13}(0) - \Pi_{13}(H)$ , der Koeffizient  $B_{ENi}$  des isothermen 1. Ettingshausen-Nernst-Effekts durch  $HB_{ENi} = \epsilon_{31}(0) - \epsilon_{31}(H)$  gegeben<sup>2)</sup>. Für polykristallines Material folgt dann in beliebig starkem Magnetfeld  $B_E = T \cdot B_{ENi}$ , weil in solchem Material aus Symmetriegründen  $\epsilon_{ik}(\vec{H}) = \epsilon_{ki}(-\vec{H})$ .

Der hier für die Beziehungen (35) unter Zugrundelegung der Elektronentheorie der Metalle gegebene Beweis macht nur die schon erwähnte Annahme, daß sich die Gitterschwingungen im thermischen Gleichgewicht befinden. Auch wenn man diese Annahme fallen läßt, kann der Beweis durchgeführt werden. Er gilt für reine Metalle, für Metalle mit atomar (geordnet oder ungeordnet) verteilten Verunreinigungen und für Legierungen. Einschränkungen hinsichtlich des Temperaturbereichs werden nicht gemacht. Der Beweis würde fast genau so gehen und zum selben Ergebnis führen, wenn sich die rechte Seite von (5) in der Form  $\frac{f_0 - f}{\tau(\vec{k})}$  schreiben ließe, wenn also eine von der Wellenzahl des Elektrons abhängige freie Laufzeit (Streuzeit)  $\tau(\vec{k})$  existierte.

## 4. Zusammenhang mit dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität

Die Symmetrieeigenschaft (16) des Operators  $O_0$  ist der Ausdruck für das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität, wie es ohne Magnetfeld gilt. Dieses besagt ja, daß die mechanischen Grundgleichungen reversibel, d. h. in bezug auf die Zeittransformation  $t \rightarrow -t$  invariant sind, daß im thermodynamischen Gleichgewicht jeder Elementarvorgang ebenso häufig vorkommen muß wie der umgekehrte, oder in der Sprache der Quantentheorie, daß die Zahl der Übergänge von einem Zustand in einen anderen gleich der Zahl der umgekehrten Übergänge ist. Bei Bewegung im Magnetfeld ist dieses Prinzip zu modifizieren. Da in der Kraft auf ein geladenes Teilchen im Magnetfeld seine Geschwindigkeit nach (3) in der ersten Potenz eingeht, führt die Transformation  $t \rightarrow -t$  die Bewegungsgleichung nicht in sich über. Sie ist jedoch invariant gegenüber der gleichzeitigen Transformation  $t \rightarrow -t$  und  $\vec{H} \rightarrow -\vec{H}$ . Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität ist dann dahin zu verallgemeinern, daß im thermodynamischen Gleichgewicht im Magnetfeld  $\vec{H}$  jeder Elementarvorgang ebenso häufig vorkommt wie im Magnetfeld  $-\vec{H}$  der umgekehrte. Das wird gerade durch die Eigenschaft (18) des Operators  $O(H)$  ausgedrückt.

Ähnliche Beziehungen wie (35) bestehen auch bei anderen Transporterscheinungen, d. h. irreversiblen Prozessen, z. B. bei der Thermodiffusion<sup>23)</sup>, bei der Wärmeleitung in nichtmetallischen Kristallen, bei Vorgängen, die mit Dissoziation oder mit chemischer Reaktion verbunden sind. Einen allgemeinen Beweis für Beziehungen dieser Art hat Onsager, ausgehend vom Prinzip der mikroskopischen Reversibilität, auf Grund schwankungstheoretischer Betrachtungen gegeben. Besonders ist zu bemerken, daß man diese Beziehungen, ähnlich wie den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, zwar nur mit kinetischen bzw. statistischen Methoden beweisen, aber mit makroskopischen Begriffen allein wenigstens formulieren kann. Das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität stellt daher eine sehr wirksame Ergänzung der beiden Hauptsätze der Thermodynamik bei der phänomenologischen Behandlung irreversibler Prozesse dar.

Die makroskopischen Folgerungen aus diesem mikroskopischen Prinzip sind vom zweiten Hauptsatz der Thermodynamik unabhängig und daraus folgt auch, daß die vieldiskutierte Thomsonsche Beziehung zwischen Thermokraft und Peltiereffekt ihre Wurzel nicht im zweiten Hauptsatz, sondern im Prinzip der mikroskopischen Reversibilität hat.

### Zusammenfassung

Die Elektronentheorie der Metalle gibt allgemeine Beziehungen für die Tensoren der elektrischen und der thermischen Leitfähigkeit, der absoluten Thermokraft und des Peltiereffekts im Magnetfeld. Eine Reihe von Spezialfällen wird aufgezählt und an Hand des vorliegenden experimentellen Materials eingehend diskutiert. Es zeigt sich, daß die Thomsonsche Beziehung zwischen Thermokraft und Peltiereffekt ohne Magnetfeld, die Symmetrie der Tensoren der elektrischen und der thermischen Leitfähigkeit ohne Magnetfeld, die Nichtbeeinflussbarkeit der elektrischen und der thermischen Leitfähigkeit durch eine Umkehrung des Magnetfelds usw. denselben Ursprung haben, nämlich das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität bzw. seine Erweiterung bei vorhandenem Magnetfeld. Der Fundamentalgleichung für die elektrischen Transporterscheinungen sieht man diese Eigenschaften nicht ohne weiteres an. Ohne Magnetfeld gelingt die Herleitung dieser Ergebnisse aus der Fundamentalgleichung mittels eines Satzes über Fredholmsche Integralgleichungen mit symmetrischem Kern, mit Magnetfeld gelingt sie mittels eines einfachen Operatorenkalküls. Dieser bringt die Fundamentalgleichung in eine übersichtliche Form, die gerade das wesentliche in den Vordergrund rückt. Umkehreffekte für die thermoelektrischen Erscheinungen schließt die Elektronentheorie der Metalle nicht aus; solche sind auch beobachtet.

Herrn Geheimrat Grüneisen danke ich herzlichst für die Mittheilung der noch nicht veröffentlichten Ergebnisse des Herrn K. Rausch über die Wärmeleitfähigkeit des Antimons im Magnetfeld, Herrn Dozent Dr. Justi für Auskünfte über seine Beobachtungen zum Umkehreffekt der elektrischen Leitfähigkeit.

### Literaturverzeichnis

- 1) H. Reddemann, Ann. d. Phys. [5] **29**. S. 286. 1937.
- 2) J. Meixner, Ann. d. Phys. [5] **35**. S. 701. 1939.
- 3) E. A. Uehling, Phys. Rev. **39**. S. 821. 1932.
- 4) M. Kohler, Ann. d. Phys. [5] **27**. S. 201. 1936.
- 5) W. Voigt, Lehrbuch der Krystallphysik, S. 357, 362. Leipzig und Berlin 1910.
- 6) M. Kohler, Ann. d. Phys. [5] **20**. S. 878, 891. 1934; Ztschr. f. Phys. **95**. S. 365. 1935.
- 7) Ch. Soret, Arch. de Geneve **29**. S. 355. 1893; **32**. S. 631. 1894.
- 8) W. Voigt, Göttinger Nachr. Math.-Phys. Klasse S. 87. 1903.
- 9) W. Meissner, Handb. d. Experimentalphys. Bd. XI/2. Leipzig 1935.
- 10) E. Grüneisen u. H. Adenstedt, Ann. d. Phys. [5] **31**. S. 714. 1938.

- 11) J. Meixner, Ann. d. Phys. [5] **36**. S. 105. 1939.
- 12) E. Grüneisen u. H.-D. Erfling, Ann. d. Phys. [5] **38**. S. 399. 1940.
- 13) E. Grüneisen u. J. Gielessen, Ann. d. Phys. [5] **26**. S. 449. 1936.
- 14) E. Justi u. H. Scheffers, Phys. Ztschr. **37**. S. 383, 475, 700. 1936;  
**38**. S. 981. 1937; **39**. S. 105, 591. 1938; E. Justi u. A. Foroud, Phys. Ztschr.  
**40**. S. 501. 1939; E. Justi u. J. Kramer, Phys. Ztschr. **41**. S. 105, 197. 1940;  
A. Foroud u. J. Kramer, Phys. Ztschr. **41**. S. 113. 1940; E. Justi, J. Kramer  
u. Reinhart Schulze, Phys. Ztschr. **41**. S. 308. 1940; E. Justi, Phys. Ztschr.  
**41**. S. 486. 1940.
- 15) W. Meissner u. H. Scheffers, Phys. Ztschr. **30**. S. 827. 1929.
- 16) E. Justi u. H. Scheffers, Phys. Ztschr. **37**. S. 475. 1936.
- 17) E. Grüneisen u. H. Adenstedt, Ann. d. Phys. [5] **29**. S. 597. 1937.
- 18) H. Verleger, Ztschr. f. Phys. **76**. S. 760. 1932.
- 19) D. Shoenberg, Proc. Cambridge Philos. Society **31**. S. 271. 1935.
- 20) E. van Everdingen, Phys. Ztschr. **2**. S. 585. 1901.
- 21) E. Grüneisen u. J. Gielessen, Ann. d. Phys. [5] **27**. S. 243. 1936.
- 22) E. Grüneisen u. H.-D. Erfling, Ann. d. Phys. [5] **36**. S. 357. 1939.
- 23) J. Meixner, Ann. d. Phys. [5] **39**. S. 333. 1941.

Berlin, I. Institut für theoretische Physik und 1. Physikalisches  
Institut der Universität.

(Eingegangen 6. Juli 1941)



## **Zur Photochemie der Silberhalogenide mit Fremdionenzusätzen**

**Von O. Stasiw und J. Teltow**

(Mit 8 Abbildungen)

Die vorliegende Arbeit faßt die Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchungen<sup>1)</sup> der Silberhalogenide zusammen. Darüber hinaus werden im folgenden die Ergebnisse neuer Versuche über den Einfluß der thermischen Vorbehandlung auf die photochemischen Eigenschaften des Systems Silberbromid-Silbersulfid kurz mitgeteilt.

### **§ 1. Einleitung**

Die grundlegende Frage nach dem Einfluß von Fremdstoffen auf den photochemischen Elementarprozeß der Silberhalogenide ist noch immer nicht geklärt.

Bei den Alkalihalogeniden liegen die Dinge einfacher. Hier haben R. Hilsch und R. W. Pohl<sup>2)</sup> in den letzten Jahren an großen Kristallstücken zeigen können, daß ganz reine Kristalle kaum photochemisch empfindlich sind. Eine Lichtempfindlichkeit mit hoher Ausbeute ist vielmehr stets durch Verunreinigungen der Kristalle bedingt, z. B. durch Zusätze von Alkalihydrid.

Für die Silberhalogenide ist von vornherein etwas Ähnliches zu vermuten. Hierfür spricht schon der große Einfluß der Gelatine und ihrer Abbauprodukte auf die Empfindlichkeit der photographischen Emulsionen, die allerdings keine reinen Versuchsbedingungen ermöglichen. Für große Kristalle liegt im wesentlichen nur eine Veröffentlichung von Hilsch und Pohl<sup>3)</sup> vor, in der eine hohe Quantenausbeute von 0,3 gemessen wird. Diese ist aber wahrscheinlich auf eine ungewollte Verunreinigung zurückzuführen, denn Hilsch und Pohl vermuten an anderer Stelle<sup>4)</sup> auf Grund der Versuche an Alkalihalogeniden selbst, daß wirklich reine Silberhalogenide lichtunempfindlich sind.

1) O. Stasiw u. J. Teltow, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. 1941. S. 93, 100, 110; im folgenden mit I, II, III bezeichnet. Wegen experimenteller Einzelheiten sei der Leser auf diese Arbeiten verwiesen.

2) R. Hilsch u. R. W. Pohl, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. 1936. S. 139.

3) R. Hilsch u. R. W. Pohl, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. 1930. S. 176.

4) R. Hilsch u. R. W. Pohl, Ann. d. Phys. [5] 32. S. 155. 1938.

Die folgende Arbeit behandelt reines Silberchlorid und -bromid mit Silbersulfid als typischem „Sensibilisator“. Ähnliche Ergebnisse erhielten wir auch mit geringen Zusätzen von anderen Silbersalzen, z. B. Silbernitrat, -zyanid, -zyanat, -selenid, -oxyd, ferner Kupferchlorid usw.

## § 2. Experimentelles

Zur Meßmethode vgl. II. Das Silberchlorid p. a. der Firma Merck erwies sich als hinreichend rein; hingegen führte beim Silberbromid erst die Selbstherstellung aus Silbernitrat p. a. und Bromwasserstoffsäure p. a. zu eindeutigen Ergebnissen.

Die Kristalle wurden nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellt:

a) Abschrecken der Schmelze. Das Silberhalogenid wird mit dem gewünschten Zusatz von z. B. 0,01% Silbersulfid in einem Hartglasrohr zusammengeschmolzen; hierauf wird die Schmelze durch Eintauchen des Rohres in kaltes Wasser abgeschreckt.

b) Langsam fortschreitendes Erstarren. Das Rohr wird mittels Uhrwerk ganz langsam aus dem Schmelzofen in einen zweiten Ofen gezogen, dessen Temperatur nur wenige Grad unter dem Schmelzpunkt liegt. Nach vollständigem Erstarren wird der Kristall abgeschreckt.

Das Verfahren b liefert besonders klare Kristalle, in denen jedoch — wegen der größeren Löslichkeit in flüssiger als in fester Phase — das Silbersulfid ungleichmäßig verteilt ist. Ein großer Teil des Sulfids scheidet sich stets erst aus den zuletzt erstarrenden Teilen der Schmelze in Form dunkelbrauner Einschlüsse ab. Diese Erscheinung ist beim System  $\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{S}$  so ausgeprägt, daß für dieses das Verfahren a vorgezogen wurde. Es liefert homogene, aber meist etwas trübe Kristalle. Die Kristalle der reinen Halogenide wurden hingegen nach b hergestellt, ebenso die Mischkristalle ( $\text{AgBr}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ); von diesen gelangten jedoch nur die hellen Randstücke zur Verwendung. Zur Absorptionsmessung wurden aus den Kristallstücken etwa 1 mm dicke Platten zwischen Glasklötzen ausgepreßt.

Schon qualitative Beobachtungen ließen die fundamentalen Unterschiede zwischen den reinen und den sulfidhaltigen Silberhalogeniden erkennen. Wie die tiefere gelbe bzw. braune Farbe beweist, erzeugt das Sulfid eine zusätzliche Absorption. Außerdem ruft es eine starke Lichtempfindlichkeit in den Kristallen hervor. Zwar verfärben sich auch die zusatzfreien Silberhalogenidkristalle im kurzwelligen Licht etwas, aber dieser Prozeß findet praktisch nur an der Kristalloberfläche statt, denn man kann die Färbung durch Abkratzen der obersten Schicht oder durch kurzdauernde Einwirkung von gasförmigem Halogen wieder zum Verschwinden bringen. Daher ist für reine Silberhalogenide die Stärke der Verfärbung in großem Maße von der Oberflächenbeschaffenheit, von der Gegenwart von Halogenakzeptoren usw. abhängig.

Dagegen färben sich die sulfidhaltigen Silberhalogenide im ganzen durchstrahlten Volumen. Tatsächlich wird also, ganz wie bei den Alkalihalogeniden, eine echte Photochemie im Kristallinnern auch bei

den Silberhalogeniden erst durch Zusätze möglich. Durch Erhitzen der Kristalle verschwinden die durch Belichtung entstandenen Silberkolloide wieder. Hierdurch werden die Kristalle in den Zustand vor der Belichtung zurückversetzt.

### § 3. Messung der Absorption

Die Meßergebnisse sind für Silberchlorid und Silberbromid in den Abb. 1 und 2 dargestellt. In ihnen bedeutet Kurve 1 die nach kurzen Wellen steil ansteigende Eigenabsorption des reinen Halogenids. Durch Differenzmessung des abgeschreckten sulfidhaltigen Kristalls gegen

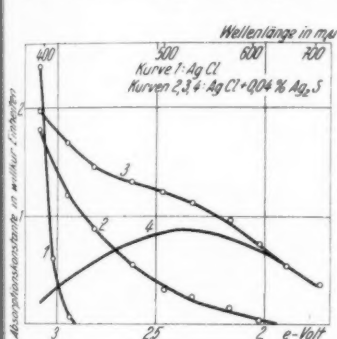


Abb. 1.

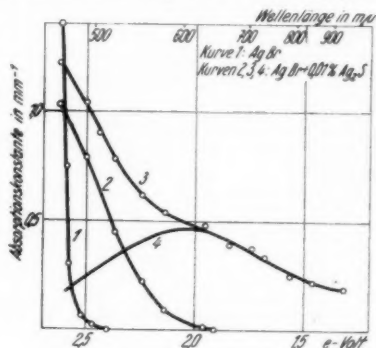


Abb. 2.

Abb. 1 und 2. Photochemie des Silberchlorids bzw. Silberbromids mit -sulfidzusatz. Kurve 1: Eigenabsorption; Kurve 2: Fremdabsorption; Kurve 3: Absorption nach der Belichtung; Kurve 4 (3—2): Silberkolloidbande

einen reinen erhält man die Absorptionskurve 2 des Zusatzes; dieser bewirkt also einen langwelligen Ausläufer der Eigenabsorption. Die aus der Fläche von Kurve 2 nach der Dispersionstheorie<sup>1)</sup> ermittelte Zahl der absorbierenden Zentren ist wesentlich kleiner als die Zahl der nach der Einwaage vorhandenen  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Moleküle. Der größte Teil der Zusatzabsorption liegt also im Gebiet der Eigenabsorption und wird von dieser überdeckt. Durch Belichtung entsteht die neue Absorptionskurve 3. Die Differenz zwischen 3 und 2 ist die Absorptionskurve 4 der entstandenen Silberkolloide.

Die durch Belichtung der reinen Silberhalogenide entstandene Absorptionskurve ist von Kurve 4 nicht zu unterscheiden; auch hier liegen also Silberkolloide vor.

Wie in II näher ausgeführt, kann man für Silberbromid durch Vergleich der gemessenen Kolloidbande mit den Rechnungen von

1) Vgl. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Ztschr. f. Phys. 68. S. 721. 1931.

M. Savostianova<sup>1)</sup> auf einen Mittelwert von  $70 \mu$  der stark schwankenden Kolloidgröße schließen; hieraus ergeben sich Elektronenlaufstrecken von der Größenordnung  $10 \mu$ .

Bei sehr langdauernder Bestrahlung erreicht man schließlich eine Maximalhöhe der Kolloidbande, aus der man wieder nach der Dispersionstheorie die Zahl der photochemisch abgeschiedenen Silberatome berechnen kann. Diese Zahl beträgt beim Silberchlorid und -bromid 25–50% der Zahl der eingebauten  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Moleküle. Wir haben also das wichtige Resultat: Größenordnungsmäßig liefert jedes eingebaute  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Molekül bei hinreichender Bestrahlung ein Photoelektron zum Aufbau des „latenten Bildes“.

Nach den Erfahrungen an Alkalihalogenidkristallen mit geeigneten Zusätzen, z. B. Alkalihydrid, muß man erwarten, daß beim Aufbau

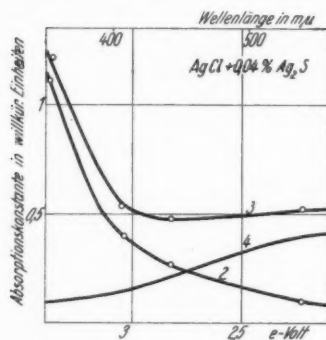


Abb. 3. Kein Abbau der Absorption durch Belichtung. Kurve 2: Fremdabsorption; Kurve 3: Absorption nach der Belichtung; Kurve 4 (3–2): Kolloidbande

sonders deutlich abnehmen. Tatsächlich ist jedoch die Absorption nach der Belichtung (Kurve 3) überall, auch bei  $366 \mu$ , erhöht, und die Differenz beider Kurven (Kurve 4) ist wieder eine normale Kolloidbande. Von einem Abbau der Zusatzabsorption kann also keine Rede sein.

Die Kurven 2 und 3 enthalten in Wirklichkeit noch einen kleinen Anteil der Eigenabsorption, da der Meßkristall ein wenig dicker ist als der Vergleichskristall aus reinem  $\text{AgCl}$ . Um diesen Fehler hier im Gebiet der hohen Eigenabsorption zu vermeiden, hätten die beiden Schichtdicken bis auf Bruchteil

1) M. Savostianova, Compt. rend. Acad. Sc. URSS. 1934. S. 228.

eines  $\mu$  übereinstimmen müssen, was sich sehr schwer erreichen läßt. Da es hier aber nur auf die Änderung der Zusatzabsorption ankommt, ist diese Korrektur ohne Belang.

In dieser Hinsicht verhalten sich demnach die Silberhalogenide völlig anders als die Alkalihalogenide, denn sonst müßte fast die Hälfte oder mindestens ein erheblicher Bruchteil der Zusatzabsorption durch die Belichtung verschwinden. Dies Ergebnis wird für die Deutung (§§ 6—8) von grundlegender Wichtigkeit sein.

Die bisher erwähnten Messungen wurden an abgeschreckten Kristallen ausgeführt. Bei anderer thermischer Vorbehandlung erhält man davon abweichende Ergebnisse. Z. B. ist die Zusatzabsorption eines 8 Std. bei 400°C getemperten und dann langsam abgekühlten AgCl-Kristalles mit 0,04% Ag<sub>2</sub>S (Abb. 4, Kurve 5) gegenüber der desselben,

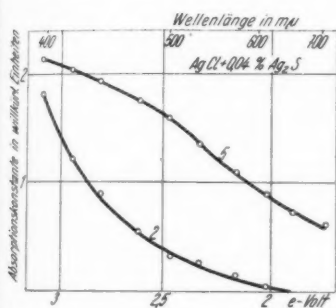


Abb. 4.

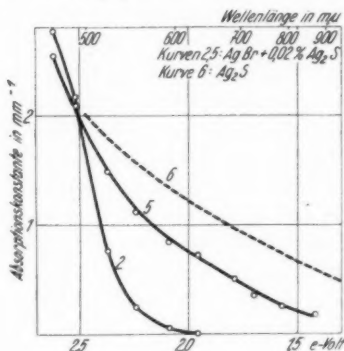


Abb. 5.

Abb. 4 und 5. Einfluß des Temperns. Kurve 2: abgeschreckter Kristall; Kurve 5: getempert; Kurve 6: dünne Ag<sub>2</sub>S-Schicht, Absorptionskoeffizient in willkürlichen Einheiten

aber abgeschreckten Kristalles (Kurve 2) nach längeren Wellen verlagert. Zu einem ähnlichen Resultat führte bei Silberbromid mit 0,02% Ag<sub>2</sub>S eine Temperung von 40 Tagen bei 130°C (Abb. 5). Die Absorption des getemperten Kristalls (Kurve 5) ähnelt der einer dünnen, kompakten Ag<sub>2</sub>S-Schicht (Kurve 6) mehr als der des abgeschreckten Kristalls (Kurve 2). Die Lichtempfindlichkeit wird durch Tempern oder langsames Abkühlen meist herabgesetzt (§ 4).

#### § 4. Die Quantenausbeute

Zur Meßmethode vgl. II und R. Hilsch und R. W. Pohl<sup>1)</sup>. AgCl wurde mit 436, AgBr mit 520 mμ belichtet. Mit zunehmender Ver-

1) R. Hilsch u. R. W. Pohl, Ztschr. f. Phys. 68. S. 721. 1931.

färbung nimmt die Quantenausbeute rasch ab (Sättigungskurve). Die folgenden Zahlen sind Anfangswerte, entsprechend etwa  $3 \cdot 10^{11}$  hinter dem  $\text{cm}^2$  abgeschiedenen Ag-Atomen.

Für abgeschreckte Kristalle von sulfidhaltigem Silberchlorid und -bromid liegen die Werte für die Quantenausbeute zwischen 0,2 und 0,5, d. h. es werden für ein abgeschiedenes Silberatom 2—5 Lichtquanten verbraucht. Wie bei Hilsch und Pohl<sup>1)</sup> wird also der Wert 1 nicht erreicht. Dies liegt wohl im wesentlichen daran, daß die Dispersions-theorie für kolloidale Teilchen einen um den Faktor 2 zu kleinen Wert der Konzentration liefern kann, wie E. Miescher<sup>2)</sup> an Alkalihalo-geniden gezeigt hat. Hierdurch erklärt sich auch, warum die optische Bestimmung des durch Licht gebildeten Silbers im Fall der Sättigung (§ 3) höchstens die Hälfte des Wertes ergab, der nach der eingebauten  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Menge zu erwarten ist. Ferner kann die Quantenausbeute temperaturabhängig sein, ähnlich wie bei KBr-Kristallen mit KH-Zusatz<sup>3)</sup>. Hierüber sind Messungen im Gange.

Dagegen haben getemperte oder langsam abgekühlte Kristalle sehr viel schlechtere Quantenausbeuten. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt beim Silberchlorid; hier ist das Abschrecken zur Erzielung einer hohen Lichtempfindlichkeit in jedem Falle notwendig. Beim Silberbromid hat bei Sulfidkonzentrationen unter 0,03% das langsame Abkühlen (innerhalb einiger Stunden) keinen merklichen Einfluß auf die Quantenausbeute, erst bei höheren Konzentrationen nimmt sie ab und ist dann auch durch Abschrecken nicht immer auf den alten Wert zu bringen. Die 40 Tage bei 130°C getemperten AgBr-Kristalle (§ 3) erforderten zur Abscheidung eines Ag-Atoms etwa 60 Lichtquanten. Durch Erwärmen bis dicht unter den Schmelzpunkt und nachfolgendes Abschrecken wurde der Zustand hoher Lichtempfindlichkeit bei nicht zu hohem  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Gehalt in allen Fällen wieder hergestellt.

Dieser Einfluß der thermischen Vorgeschichte auf Absorption (§ 3) und Lichtempfindlichkeit erklärt sich wahrscheinlich als Entmischung. Durch das rasche Abkühlen wird der Zustand dicht unter dem Schmelzpunkt, in dem das Silbersulfid infolge seiner Löslichkeit molekular verteilt ist, eingefroren. Bei Zimmertemperatur hält sich dieser Zustand sehr lange, da die Diffusion des Silbersulfids sehr klein ist. Über 100° dagegen ist die Diffusion des Silbersulfids bereits so groß, daß in viel kürzerer Zeit ein Zusammentritt zu größeren Silbersulfidkristallen kolloidaler Dimension erfolgt, die lichtunempfindlich sind und nur eine störende Zusatzabsorption verursachen. Die Wahrscheinlichkeit dieses Zusam-

1) R. Hilsch u. R. W. Pohl, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. 1930. S. 176.

2) E. Miescher, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. 1933. S. 329.

3) R. Hilsch u. R. W. Pohl, Ann. d. Phys. [5] 32. S. 155. 1938.



mentreffens ist um so höher, je mehr Silbersulfid vorhanden ist, d. h. der Temperatureffekt ist an Kristallen mit hohem Silbersulfidgehalt besonders ausgeprägt. Bei noch höherer Temperatur (etwa  $400^{\circ}\text{C}$ ) „lösen“ sich die kolloidalen Silbersulfidteilchen wieder auf, d. h. das Silbersulfid diffundiert molekular ins Gitter zurück. Wegen der erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit geht dieses schnell vor sich. Wir haben hier durchaus analoge Verhältnisse wie bei den Farbzentren der Alkalihalogenide, die unter den gleichen Bedingungen ebenfalls Kolloide bilden. Die leichtere Entmischbarkeit des Systems  $\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{S}$  beruht darauf, daß  $\text{AgCl}$  im Vergleich zum Bromid ein weniger gestörtes Gitter besitzt und daher weniger aufnahmefähig für Fremdbeimengungen ist. Die Leitfähigkeitsmessungen von E. Koch und C. Wagner<sup>1)</sup> am System  $\text{AgBr}-\text{Ag}_2\text{S}$  fanden bei höheren  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Konzentrationen und gerade bei den Temperaturen statt, die eine rasche Entmischung bewirken; daher konnte von hier aus nicht auf eine Mischkristallbildung geschlossen werden.

Auch an zusatzfreien Silberhalogeniden wurde zur Orientierung die Quantenausbeute gemessen. Wie zu erwarten, ergaben sich sehr kleine und stark schwankende Werte, die für  $\text{AgBr}$  zwischen  $1/20$  und  $1/200$  lagen.

Von besonderer Bedeutung ist eine Versuchsreihe, in der die Wellenlängenabhängigkeit der Quantenausbeute an  $\text{AgBr}$ -Kristallen

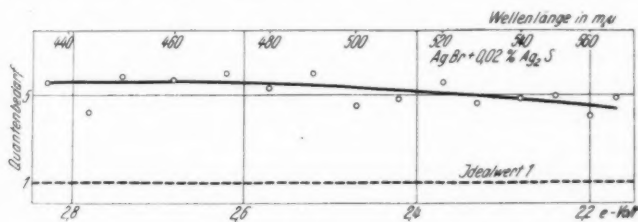


Abb. 6. Abhängigkeit des Quantenbedarfs von der Wellenlänge

mit  $0,02\%$   $\text{Ag}_2\text{S}$  gemessen wurde. Die Wellenlänge des zum Aufbau der Silberkolloidbande verwendeten Lichts variierte zwischen  $570$  und  $436\text{ m}\mu$ , es wurde also auch das kurzwellige Gebiet starker Eigenabsorption zum Teil mit erfaßt. Abb. 6 stellt den Kehrwert der berechneten Ausbeute, also den sogenannten Quantenbedarf, in Abhängigkeit von der Wellenlänge graphisch dar. Dabei ist die Ausbeute stets auf das insgesamt vom Kristall, also von Fremd- + Eigenabsorption, verschluckte Licht bezogen.

1) Ztschr. f. phys. Chem. (B) **38**, S. 295. 1937.

Wir erhalten also das fundamentale Ergebnis: die Quantenausbeute ist in einem weiten Wellenlängenbereich fast unabhängig von der Wellenlänge. Die geringe noch vorhandene Abnahme der Quantenausbeute mit abnehmender Wellenlänge (von etwa 0,22 auf 0,18) liegt fast innerhalb der Meßfehlergrenze und ist daher wohl kaum als reell anzusehen; sie steht jedenfalls in keinem Verhältnis zu dem sehr stark veränderlichen Anteil der Eigenabsorption an der Gesamtabsorption (bei 500  $m\mu$  0%, bei 436 dagegen 95%). Die Konstanz der Quantenausbeute besagt, daß in sulfidhaltigen Kristallen die Lichtabsorption im Gitter des Silberbromids ebenso leicht Photoelektronen liefert wie die in den eingelagerten Fremdmolekülen  $Ag_2S$ . Auch dieser experimentelle Befund ist für die folgende Diskussion sehr wichtig.

#### § 5. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Bevor wir zur theoretischen Diskussion übergehen, seien die bisherigen Ergebnisse kurz zusammengefaßt.

1. Die hohe Lichtempfindlichkeit in den Silberchlorid- und -bromidkristallen wird durch geringe Zusätze, z. B. Silbersulfid, in molekularer Verteilung bedingt. Reine Silberhalogenide färben sich im Licht nur oberflächlich und in geringem Maße. Eine gröbere, kolloidale Verteilung der Zusätze, wie sie z. B. durch Tempern der Kristalle entsteht, setzt die Lichtempfindlichkeit stark herab.

2. Die Zusätze bewirken einen langwelligen Ausläufer der Eigenabsorption des betreffenden Halogenids. Dieser Ausläufer wird beim photochemischen Aufbau des latenten Bildes nicht erniedrigt.

3. Bei Beginn der Belichtung befreit jedes absorbierte Lichtquant größenordnungsmäßig 1 Photoelektron. Diese Ausbeute ist unabhängig von der Wellenlänge, d. h. die im Gitter des Silberhalogenids absorbierten Lichtquanten tragen in gleichem Maße zum Aufbau des „latenten Bildes“ bei wie die von den eingelagerten Fremdmolekülen absorbierten.

4. Bei hinreichender Bestrahlung liefert jedes eingebaute  $Ag_2S$ -Molekül etwa 1 Photoelektron.

5. Das abgeschiedene Silber besteht aus kolloidalen Silberteilchen von 70  $m\mu$  durchschnittlicher Größe. Beim Erwärmen des Kristalls lösen sie sich wieder auf.

Für diese Tatsachen bringen die folgenden Paragraphen eine Deutung auf Grund einer Annahme über die vom Silbersulfid gebildeten lichtempfindlichen Zentren. Man sieht schon jetzt, daß sich der Elementarprozeß nicht als einfache Photodissoziation der ein-

gelagerten  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Molekeln in  $2\text{Ag} + \text{S}$  auffassen läßt, denn dann müßte die Fremdabsorption abnehmen.

# § 6. Annahme von adsorbierten Silberatomen

Die eben erwähnte Schwierigkeit wird durch die folgende Annahme beseitigt: An die im Silberhalogenidgitter eingebauten Silbersulfidzentren sind zusätzlich ein oder mehrere Silberatome adsorptiv gebunden.

Das Spektrum dieser adsorbierten Silberatome dürfte im Gebiet der Eigenabsorption liegen und ist daher der Messung schwer zugänglich; die adsorbierten Silberatome tragen also im Gebiet des Ausläufers der Eigenabsorption nichts zur Absorption der Zentren bei. Die adsorbierten Ag-Atome können zusammen mit dem Molekül des Zusatzes als lichtempfindlicher Komplex betrachtet werden. Von den zahlreichen Möglichkeiten der Atomgruppierung in dem Komplex seien im folgenden nur die zwei einfachsten herausgegriffen:

a)  $\text{Ag}[\text{Ag}_2\text{S}]$  (Abb. 7). Das lichtabsorbierende  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Molekül hat ein Silberatom gebunden. In diesem Fall müßte der Kristall einen

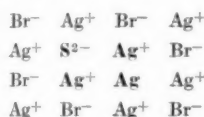


Abb. 7. Modell  
eines  $\text{Ag}[\text{Ag}_2\text{S}]$ -Komplexes

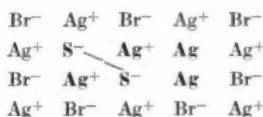


Abb. 8. Modell  
eines  $\text{Ag}_2[\text{Ag}_2\text{S}_2]$ -Komplexes

geringen stöchiometrischen Silberüberschuß enthalten. Dieser kann bei der Herstellung der Mischkristalle leicht entstehen und wäre chemisch nur schwierig nachzuweisen.

b)  $\text{Ag}_2[\text{Ag}_2\text{S}_2]$  (Abb. 8). Je zwei eingelagerte  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Moleküle treten zusammen und gruppieren die Bindungselektronen so um, daß ein lichtabsorbierender  $\text{Ag}_2\text{S}_2$ -Komplex mit zwei gebundenen Silberatomen entsteht. Diese Annahme braucht keinen stöchiometrischen Silberüberschuß.

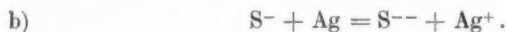
Nur kurz sei darauf hingewiesen, daß sich auch die Photochemie der Silberhalogenide mit anderen Zusätzen nach dieser Hypothese ohne weiteres in Analogie zu der in §§ 7—8 ausgeführten Deutung verstehen läßt. Ein geringer Zusatz von metallischem Kupfer z. B. macht durch Umsetzung gerade die zur Bildung von  $\text{Ag}[\text{CuBr}]$ -Komplexen nötige Silbermenge frei; damit erklärt sich die beobachtete Lichtempfindlichkeit der Silberhalogenide mit geringen Kupferzusätzen.

## § 7. Modellmäßige Deutung

Die in § 6 eingeführten Komplexe mit adsorbiertem Silber machen die Photochemie im Gebiet der Zusatzabsorption z. B. nach dem folgenden groben Schema verständlich:



Ein  $S^{--}$  absorbiert ein Lichtquant und dissoziiert in  $S^-$  und ein Elektron, das ins Gitter wandert (§ 9).



Das adsorbierte Ag-Atom gibt sein Elektron an  $S^-$  ab, d. h. das Ag-Atom reagiert mit dem S-Ion. Es entsteht wieder ein  $Ag_2S$ -Molekül. Der Komplex hat ein Elektron verloren, aber seine Absorption nicht geändert.

Natürlich geben die Gleichungen a und b nur ein sehr grobes Bild der wirklichen Verhältnisse. In Wirklichkeit wird man das absorbierende Elektron kaum eindeutig dem Schwefelion zuordnen können. Hierfür spricht schon die bekannte Tatsache, daß das Schwefelion im Vergleich zu den Bromionen viel stärker deformierbar ist, während andererseits das Silberion — als edelgasunähnlich — sehr stark deformierende Wirkungen ausübt<sup>1)</sup>. Es besteht demnach eine sehr starke Wechselwirkung zwischen dem  $S^{--}$ -Ion und den umgebenden Gitterbausteinen, im wesentlichen  $Ag^+$ -Ionen; die Bindung ist keinesfalls eine reine Ionenbindung, sondern hat einen sehr beträchtlichen homöopolaren Anteil, d. h. die Valenzelektronen des  $S^{--}$  werden sehr stark zu den  $Ag^+$  herübergezogen. Die Zusammenfassung des  $Ag_2S$ -Moleküls mit den adsorbierten Ag-Atomen und dem umgebenden deformierten Silberhalogenidgitter zu einem Komplex, der als Ganzes den Ausläufer der Eigenabsorption verursacht, kommt den tatsächlichen Verhältnissen viel näher. Die Lichtabsorption im Komplex muß in jedem Fall zur Emission eines Elektrons ins Gitter führen, ohne daß das Absorptionsspektrum sich ändert.

Für die Photochemie im Gebiet der Eigenabsorption ergibt sich das folgende Schema:



Ein Bromion im Gitter absorbiert ein Lichtquant und dissoziiert in Bromatom + Elektron.



1) H. G. Grimm u. H. Wolff, Handb. d. Phys. 24. 2. S. 1062. 1933.

Das Bromatom diffundiert nach dem Mechanismus der Elektronenersatzleitung<sup>1)</sup> weiter, bis es auf einen lichtempfindlichen  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Komplex trifft, und reagiert mit dem daran adsorbierten Silberatom zu Bromion + Silberion zurück. Der Komplex hat hierdurch sein Silberatom verloren, seine Absorption aber nicht geändert.

Insgesamt hat also durch die Prozesse c und d der  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Komplex ein Elektron verloren, ganz als ob die photochemische Primärreaktion wie im Fall a und b am Komplex selbst und nicht im Gitter erfolgt wäre. Das absorbierende Bromatom spielt nach dieser Vorstellung nur die Rolle eines Energieüberträgers. Es gibt einen Teil der Energie des absorbierten Lichtquants an einen benachbarten  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Komplex weiter. Daher muß dieser Prozeß dieselbe photochemische Ausbeute besitzen wie der Photoeffekt an einem  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Komplex.

Nun wird auch sofort verständlich, warum der Photoeffekt an reinem Silberbromid eine sehr viel schlechtere Ausbeute hat. Hier können die Bromatome nicht durch fremde Beimischungen unschädlich gemacht werden, sie müssen vielmehr den langen Weg bis zur Oberfläche diffundieren. Dies setzt ein Konzentrationsgefälle und also einen gewissen Bromdruck im Kristall voraus. Da die Photoelektronen ebenfalls zur Oberfläche wandern müssen, werden sie häufig mit Bromatomen rekombinieren und damit für das latente Bild verlorengehen.

#### § 8. Quantenmechanische Deutung

Wir bedienen uns in § 7 bei der Erklärung der Photochemie in Silberhalogenidkristallen mit Fremdionenzusätzen einer mehr chemisch-modellmäßigen Auffassung. Zu dem gleichen Endergebnis führt ebenfalls eine quantenmechanische Deutung. Wird ein Lichtquant von einem eingebauten  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Molekül absorbiert, so wird dieses zunächst angeregt. Die Anregungsenergie wird dann ähnlich wie bei der Prädissoziation der Gasmoleküle strahlungslos auf das adsorbierte Ag-Atom übertragen, und dieses dissoziiert in  $\text{Ag}^+$ -Ion + Photoelektron, das ins Gitter wandert und sich bei der Kolloidbildung beteiligt. Man kann dieses als Stoß zweiter Art des angeregten Moleküls mit Nachbaratomen auffassen.

Es ist ohne weiteres klar, daß die Absorption durch diesen Prozeß nicht geändert wird, da ja sowohl das dissoziierende Ag-Atom wie das entstehende  $\text{Ag}^+$ -Ion zu ihr nichts beitragen. Eine solche strahlungslose Energieübertragung von einem Kristallbaustein auf einen benachbarten ist gerade in jüngster Zeit zur Erklärung der Phosphoreszenz der Zinksulfidphosphore, der Kohlensäureassimilation der

1) Vgl. E. Mollwo, Ann. d. Phys. [5] 29. S. 394. 1937.

Pflanzen und anderer Phänomene mehrfach herangezogen worden<sup>1)</sup> und steht im Einklang mit den Vorstellungen der Quantenmechanik, die für das strahlungslos übertragene Energiequant die Bezeichnung „Exciton“ geprägt hat. Daß solche Komplexe mit adsorbiertem Silber von vornherein vorliegen, ist auch aus anderen Gründen plausibel. Isolierte Silberatome im AgBr-Gitter, entsprechend den F-Zentren der Alkalihalogenide, konnten nie experimentell beobachtet werden<sup>2)</sup>. Nach M. Bodenstein<sup>3)</sup> ist atomares Silber im ungestörten AgBr-Gitter auch aus energetischen Gründen nicht beständig, wohl aber an gestörten Stellen, z. B. in der Nähe eines Fremdbausteins wie  $\text{Ag}_2\text{S}$ , und hierauf beruht gerade, wie in § 9 näher ausgeführt wird, die Kolloidbildung. Es ist durchaus denkbar, daß auch schon vor der Belichtung derartige Ag-Atome am  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Komplex gebunden sind.

Wird das Lichtquant dagegen im Spektralgebiet der Eigenabsorption vom Gitter absorbiert, so wird es als Exciton auf einen benachbarten  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Komplex übertragen und löst von diesem ein Elektron ab, wie in § 7 geschildert. Energetisch bestehen hier keine Schwierigkeiten, da ja der  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Komplex bei längeren Wellen absorbiert als das reine AgBr. Der eventuelle Verlust eines Excitons über eine Strecke gleich einem Vielfachen der Gitterkonstante kann die beobachtete geringe Abnahme der Quantenausbeute bei kürzeren Wellen erklären.

Zur Deutung der schlechten Ausbeute beim reinen Silberbromid muß man annehmen, daß die Excitonen zur Kristalloberfläche wandern und das AgBr erst in der Grenzschicht dissoziieren. Auf der langen zurückzulegenden Wegstrecke setzt sich der größte Teil der Excitonen in ungeordnete Wärmeenergie der Gitterschwingungen um und geht daher für die Photochemie verloren.

### § 9. Die Silberkolloidbildung

Nachdem in den vorherigen Paragraphen der Mechanismus der Elektronenablösung hinreichend geklärt wurde, ist nun noch darauf einzugehen, wie diese Photoelektronen die Entstehung der Silberkolloide bewirken.

Nach ihrer Ablösung sind die Elektronen zunächst im Leitfähigkeitsband frei beweglich. Das folgt aus der beobachteten lichtelek-

1) N. Riehl, Naturw. 28. S. 601. 1940.

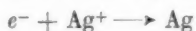
2) F. Löhle, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. 1933. S. 271.

3) M. Bodenstein, Naturw. 28. S. 145. 1940.



trischen Leitung<sup>1)</sup>. Auch die Ionenleitung, die zur Kompensation der Ladungsverschiebungen erforderlich ist, ist bei Zimmertemperatur vorhanden und wird im wesentlichen von  $\text{Ag}^+$ -Ionen besorgt.

Die Kolloide können nur in der Weise entstehen, daß die Photoelektronen mit  $\text{Ag}^+$ -Ionen zu Silberatomen zusammentreten. Das ist aber im Gegensatz zu den Alkalihalogeniden im ungestörten  $\text{AgBr}$ -Gitter nicht möglich, worauf Bodenstein (a. a. O.) hinweist. Damit  $\text{Ag}^+\text{Br}^-$  in  $\text{Ag}$ -Atom +  $\text{Br}$ -Atom dissoziiert, sind nach Bodenstein 114 kcal pro Mol notwendig, während die Energie des Lichtquants nur etwa 60 kcal beträgt. Wenn dagegen metallisches Silber entsteht, wird die hohe Sublimationswärme von 66 kcal des Silbers eingespart; es sind dann also nur 48 kcal erforderlich, und die Energie des Lichtquants reicht vollkommen aus. Es wird so verständlich, warum nur wenige große Kolloidteilchen entstehen, da der Prozeß



nur in der unmittelbaren Nähe eines bereits vorhandenen Metallteilchens stattfinden kann. Nach R. W. Gurney und N. F. Mott<sup>2)</sup> stellt das Kolloidteilchen einen „Potentialtopf“ für die Elektronen dar; es wird durch die eingefangenen Elektronen negativ aufgeladen und zieht daher  $\text{Ag}^+$ -Ionen aus dem Gitter an, um diese zu neutralisieren und auf diese Weise zu wachsen. Zu Beginn der Belichtung, wenn noch keine Silberpartikel da sind, wirken einige der  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Komplexe als Keime für die Kolloidbildung, da sie gleichfalls gegenüber dem Gitter erniedrigte Energiestufen besitzen. Das ist ein weiterer Grund für das Fehlen einer Silberabscheidung im Innern der reinen Silberbromidkristalle.

Mit Gurney und Mott können wir uns also die Kolloidbildung folgendermaßen vorstellen: Sie verläuft weitgehend analog zur Kondensation eines Dampfes zu kleinen Flüssigkeitstropfen, denn auch hier sind Keime notwendig. Dem unbelichteten Zustand des Kristalls entspricht der Gaszustand. Das Licht erhöht gewissermaßen den Elektronenpartialdruck im Kristall und bewirkt so die Kondensation zu Silberkolloiden. Dabei sind jedoch größere Kolloidteilchen auf Kosten der kleineren bevorzugt, allein schon deshalb, weil sie ein viel stärkeres Hindernis für die Bewegung der Elektronen darstellen als die kleinen Kolloide. Bei Temperaturerhöhung schließlich bekommen wir das Analogon zur Verdampfung: Die Kolloide lösen sich wieder auf, der Kristall wird in den Zustand vor der Belichtung zurückversetzt.

1) K. Hecht, Ztschr. f. Phys. **77**. S. 235. 1932.

2) R. W. Gurney u. N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. **164**. S. 151. 1938.

Leicht ist nun auch die Abnahme der Quantenausbeute mit der Dauer der Belichtung verständlich. Nach der Ablösung eines Elektrons vom Komplex kann dieser natürlich ein anderes Elektron aus dem Gitter wieder einfangen. Die Häufigkeit dieses Prozesses ist proportional zur Anzahl der „elektronenverarmten“ S-Komplexe, und diese wächst mit der Dauer der Lichteinstrahlung. Ein weiterer Grund ist die Tatsache, daß das entstandene Silberkolloid selbst einen Teil des Lichtes absorbiert, das dadurch für die Photochemie verlorengeht.

#### § 10. Zur Theorie von R. W. Gurney und N. F. Mott

Wie in § 9 gezeigt wurde, gibt die Theorie von Gurney und Mott (a. a. O.) für die Kolloidbildung in kompakten Silberhalogenidkristallen eine befriedigende Deutung. Schwierigkeiten entstehen jedoch bei der Anwendung dieser Theorie auf den Elementarakt der Lichtabsorption und Elektronenbefreiung in kompakten sulfidhaltigen Kristallen. Dies liegt daran, daß Gurney und Mott bei der Aufstellung ihrer Theorie von Silberbromid-Gelatine-Emulsionen ausgingen.

Abschließend seien diese Schwierigkeiten kurz erörtert. Nach Gurney und Mott soll der photochemische Elementarakt nur im AgBr-Gitter stattfinden und dort die Bildung eines Photoelektrons und eines Bromatoms bewirken. Das hierbei gebildete freie Halogen bereitet eine Schwierigkeit. Bei der Klärung der Vorgänge in der Gelatineemulsion lag diese Schwierigkeit nicht vor. Die Gelatine konnte für Brom als Akzeptor wirken. Bei den Versuchen an großen Kristallen ist dies nicht der Fall. Ein belichteter Kristall mit  $10^{18}$  Silberatomen im Kubikzentimeter in Form kolloidaler Zentren müßte nach Gurney und Mott auch  $10^{18}$  Bromatome im Kubikzentimeter enthalten. Die hohe Diffusionsgeschwindigkeit des Broms schon bei Zimmertemperatur würde sofort Rekombination zu AgBr oder AgCl bewirken. Ebenfalls müßte das Brom wenigstens teilweise  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Moleküle zersetzen. Dies kann man experimentell ganz einfach an Silberbromidkristallen mit entsprechender  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Konzentration, die sich in einer Bromatmosphäre befinden, zeigen. Wie in einer späteren Arbeit ausführlich beschrieben werden soll, diffundiert das Brom auf dem Wege der Elektronenersatzleitung in den Kristall und zerstört das eingebaute  $\text{Ag}_2\text{S}$ , was aus dem Verschwinden des Absorptionsausläufers folgt. Hierbei genügt schon eine viel kleinere Bromkonzentration als die der Belichtung entsprechende, um eine sichtbare Änderung der Zusatzabsorption zu erzielen. Bei der Belichtung konnte aber ein Abbau der Zusatzabsorption gerade nicht festgestellt werden.

Weiter ist die günstigste photochemische Wirkung nach Gurney und Mott bei der Einstrahlung in die Eigenabsorption zu erwarten. Das Absorptionsspektrum des  $\text{Ag}_2\text{S}$  oder anderer Zusätze kann nach dieser Theorie zur Erzeugung des Silberkolloids unmittelbar nicht beitragen. Die Zusätze könnten höchstens durch Energieübertragung eine sensibilisierende Wirkung wie die Farbstoffe besitzen. Da bei Zimmertemperatur die Wärmeenergie des Gitters nur von der Größenordnung 0,01 eV ist, kann sie unmöglich den notwendigen Energiebetrag von etwa 0,8 eV aufbringen. Man könnte weiter an eine Akkumulation mehrerer Lichtquanten in den  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Komplexen denken, die dann als Ganzes an das AgBr-Gitter weiter-

gegeben werden, wie dies zur Erklärung der Sensibilisation häufig angenommen worden ist. Auch in diesem Falle müßte die Quantenausbeute im Gebiet der Fremdabsorption abnehmen, während in Wirklichkeit eine leichte Zunahme beobachtet ist (§ 4). Mit dieser Tatsache ist also die Theorie von Gurney und Mott ebenfalls kaum vereinbar. Man muß zu ihrer Erklärung vielmehr annehmen, daß Lichtabsorption und Elektronenablösung im Komplex selbst erfolgen.

Ferner ist nach dieser Theorie nur schwer zu verstehen, warum, wie beobachtet, nach langer Einstrahlung in die Zusatzabsorption stets die dem  $\text{Ag}_2\text{S}$ -Zusatz ungefähr äquivalente Menge an kolloidalem Silber gebildet wird.

Zusammengefaßt ergibt sich: Die Theorie von Gurney und Mott kann den photochemischen Elementarakt an kompakten Silberhalogenidkristallen nicht erklären. Eine widerspruchsfreie Deutung wird vielmehr erst durch die Hypothese des adsorbierten Silbers möglich, wie dies in §§ 6—8 ausgeführt wurde.

Die Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse ist in § 5 enthalten.

Dresden, Laboratorien der Zeiss Ikon A.G.

(Eingegangen 11. Juli 1941)

**Abhängigkeit der thermoelektrischen Erscheinungen  
in Metalleinkristallen von der kristallographischen  
Orientierung**

**Von Max Kohler**

(Mit 2 Abbildungen)

Die thermodynamische Theorie der thermoelektrischen Effekte in anisotropen Medien wurde schon im Jahre 1857 von W. Thomson<sup>1)</sup> entwickelt. Er erhielt für die Thermokraft zwischen einem Einkristall und einer isotropen Substanz die bekannte Thomson-Voigtsche Formel:

$$(1) \quad e_{\varphi} = e_{\parallel} \cos^2 \varphi + e_{\perp} \sin^2 \varphi,$$

worin  $\varphi$  der Winkel zwischen Stabachse und der kristallographischen Hauptachse ist. Diese Formel ist theoretisch für den Fall abgeleitet, daß der Temperaturgradient die Richtung des Thermostromes hat. Die Thomson-Voigtsche Formel wurde schon von verschiedenen Forschern experimentell geprüft. Bridgman<sup>2)</sup> bestätigte diese Formel für die Substanzen: Zn, Cd, Sb und Mg, findet aber Abweichungen bei Sn und Bi, die nach seinen Angaben sicher außerhalb der Meßfehler liegen. Messungen von Linder<sup>3)</sup> und Hoyem<sup>4)</sup> an Zn, und von Boydston<sup>5)</sup> an Bi bestätigen die Formel (1). Die letzteren Messungen an Bi werden von Bridgman durch Verunreinigungen als verfälscht angesehen. Abweichungen von einer zu (1) analogen Formel für den Peltierkoeffizienten werden im Falle von Bi von Fagan und Collins<sup>6)</sup> festgestellt. Unabhängig von den experimentell festgestellten Abweichungen von (1) ist es lohnend, die Voraussetzungen, die zu dieser Formel führen, kritisch zu untersuchen. Es zeigt sich dabei, daß die oben erwähnte Bedingung, wonach der Temperaturgradient die Richtung des Thermostromes haben soll, praktisch

1) W. Thomson, Trans. Edinb. Soc. 21. S. 153. 1857; Math. Phys. Papers I. S. 266. 1882.

2) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Ac. 63. S. 351. 1929; Proc. Nat. Ac. Am. 13. S. 46. 1927.

3) E. G. Linder, Phys. Rev. 29. S. 554. 1927.

4) R. G. Hoyem, Phys. Rev. 38. S. 1357. 1931.

5) R. W. Boydston, Phys. Rev. 30. S. 911. 1927.

6) A. D. Fagan u. T. R. D. Collins, Phys. Rev. 35. S. 421. 1930.

bei den Versuchen an schief gegen die kristallographische Hauptachse orientierten Kristallstäben nie erfüllt ist. Denn dies würde heißen, daß senkrecht zur Längsrichtung des Kristallstabes keine Temperaturdifferenz vorhanden ist. Dies ist möglich, wenn der Tensor der Wärmeleitfähigkeit ein Kugeltensor ist, so daß bei longitudinal an den Einkristall angelegtem Temperaturgradienten auch der entstehende Wärmestrom die Richtung des Kristallstabes hat. Außerdem kann Isothermie senkrecht zum Kristallstab erzwungen werden, wenn durch ausreichende seitliche Wärmeableitung dafür gesorgt wird, daß kein transversales Temperaturgefälle auftreten kann. Im allgemeinen ist aber in anisotropen Medien weder die Voraussetzung der Isotropie der Wärmeleitung erfüllt, noch bei den Versuchen die genügend starke seitliche Wärmeableitung vorhanden. Letzteres folgt schon daraus, daß man den sogenannten transversalen Peltiereffekt beobachtet, das ist eine transversale Temperaturdifferenz in einem von einem elektrischen Strom durchflossenen Kristallstab. Tatsächlich wird man es bei den praktischen Versuchen meist näherungsweise mit den sogenannten adiabatischen Erscheinungen zu tun haben. Darunter versteht man die auftretenden Effekte, wenn an den Seitenflächen des Kristallstabes keine Wärmeableitung stattfindet. Die Thomson-Voigtsche Formel gilt streng für die isothermen Effekte (bei verschwindender transversaler Temperaturdifferenz). In dieser Arbeit soll daher der adiabatische Grenzfall untersucht werden. Dies wird durchgeführt unter Verwendung der allgemeinen Ergebnisse der Elektronentheorie der Metalle, wie sie in einer früheren Arbeit in Metallen beliebiger Kristallform entwickelt wurde<sup>1)</sup>.

### § 1. Die allgemeinen Grundgleichungen

Die sich aus der Elektronentheorie der Metalle ergebenden allgemeinen Gleichungen für den elektrischen und thermischen Strom lauten<sup>1)</sup>:

$$\left. \begin{aligned} I_k &= \sum_{i=1}^3 \left( \sigma_{ki} \cdot \Phi_i - \frac{1}{T} \cdot \gamma_{ki} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) \\ Q_k &= \sum_{i=1}^3 \left( \gamma_{ki} \Phi_i + \lambda_{ki} \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) \end{aligned} \right\} \left[ \Phi_i = F_i - \frac{T}{e} \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{\zeta}{T} \right) \right].$$

Hierin ist  $T$  die absolute Temperatur,  $\zeta$  die Fermische Grenzenergie bei der Temperatur  $T$ . Die Größen  $\sigma_{ki}$ ,  $\gamma_{ki}$ ,  $\lambda_{ki}$  sind die Komponenten von symmetrischen Tensoren, und  $F_i$  sind die Komponenten der elektrischen Feldstärke. Diesen Gleichungen liegen

1) M. Kohler, Ann. d. Phys. 27. S. 201. 1936.

keine Annahmen über die Temperatur zugrunde. Von der in der früheren Arbeit<sup>1)</sup> angegebenen möglichen Asymmetrie der Tensor-komponenten  $\gamma_{kl}$  machen wir hier keinen Gebrauch, da hier nur solche Kristalle betrachtet werden sollen, in denen schon aus Symmetriegründen nur symmetrische Tensoren 2. Ranges auftreten können.

Es folgt:

$$(2) \quad \Phi_l = \sum_{m,n=1}^3 w_{lm} \cdot \left[ I_m + \frac{1}{T} \cdot \gamma_{mn} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_n} \right].$$

Die Elimination von  $\Phi_l$  aus  $Q_k$  liefert:

$$(2a) \quad Q_k = \sum_{l,m=1}^3 \gamma_{kl} w_{lm} \cdot I_m - \sum_{l=1}^3 A_{kl} \frac{\partial T}{\partial x_l},$$

wobei:

$$A_{kl} = -\lambda_{kl} - \frac{1}{T} \sum_{0,m=1}^3 \gamma_{k0} w_{0m} \gamma_{ml}.$$

Die Größen  $A_{kl}$  sind die Komponenten des Tensors der thermischen Leitfähigkeit bei verschwindendem elektrischem Strom. Nichts hindert uns anzunehmen, daß in  $\lambda_{kl}$  und damit in  $A_{kl}$  auch die Gitterleitfähigkeit enthalten ist. Dabei wird vorausgesetzt, daß Gitterleitfähigkeit und Elektronenleitfähigkeit additiv gehen.

Die thermoelektrische Feldstärke ist durch (2) gegeben. Die Richtung der bei den Versuchen verwendeten Kristallstäbe und Kristallplatten sei immer die  $x_1$ -Richtung. Als Bedingungen für den elektrischen und thermischen Strom führen wir ein:

$$1. \text{ die isothermen Bedingungen: } I_2 = I_3 = \frac{\partial T}{\partial x_2} = \frac{\partial T}{\partial x_3} = 0,$$

$$2. \text{ die adiabatischen Bedingungen: } I_2 = I_3 = Q_2 = Q_3 = 0.$$

Die unter 1. genannten isothermen Bedingungen entsprechen den in den gewöhnlichen Darstellungen angewandten<sup>2)</sup>. Sie führen zwangsläufig zu der Thomson-Voigtschen Relation unter strenger Gültigkeit der Thomsonschen thermodynamischen Beziehungen.

Die im adiabatischen Fall zu lösende Aufgabe läuft darauf hinaus, aus den 4 linearen Gleichungen  $I_2 = I_3 = Q_2 = Q_3 = 0$  die 4 Unbekannten  $\Phi_2, \Phi_3, \frac{\partial T}{\partial x_2}, \frac{\partial T}{\partial x_3}$  zu bestimmen. Die Werte für diese 4 Größen hat man dann in den Ausdruck für  $\Phi_1$  und  $Q_1$  einzusetzen, und mit diesen so gewonnenen Formeln für  $\Phi_1$  und  $Q_1$  die thermoelektrische Feldstärke  $F_1$  in der  $x_1$ -Richtung und die

1) M. Kohler, l. c.

2) W. Meißner, Handb. d. Exp. Phys. Bd. XI. 2. Teil. S. 401. 1935; G. Borelius, Handb. d. Metallphysik Bd. I. 1. Teil. S. 392. 1935.

in der Zeiteinheit und Volumeinheit entwickelte Wärmemenge  $U = I_1 F_1 - \frac{\partial Q_1}{\partial x_1}$  zu berechnen. Diese Aufgabe soll hier nur für die praktisch vorkommenden Kristallsysteme gelöst werden. Bei den hexagonal, tetragonal und trigonal kristallisierenden Metallen sind im Hauptachsensystem immer die gemischten Komponenten eines Tensors 2. Ranges ( $t_{12}, t_{23}, t_{13}$ ) gleich Null. Hat die Hauptachse die  $x_3$ -Richtung, so ist im Hauptachsensystem  $t_{11} = t_{22}$ . In Zukunft wollen wir die auf die Hauptachsen bezogenen Komponenten  $t_{11}$  und  $t_{33}$  mit  $t_{\perp}$  und  $t_{\parallel}$  bezeichnen. Die gegen die Hauptachsen geneigte  $x_2$ -Achse legen wir so, daß sie senkrecht zur Ebene aus kristallographischer Hauptachse und der Stabrichtung wird. Der Winkel  $\varphi$  messe die Neigung der Stabrichtung  $x_1$  gegen die kristallographische Hauptachse. Es gelten dann folgende Bedingungen:

$$(I) \quad \begin{cases} t_{11} = t_{\parallel} \cos^2 \varphi + t_{\perp} \sin^2 \varphi, & t_{33} = t_{\parallel} \sin^2 \varphi + t_{\perp} \cos^2 \varphi, \\ t_{22} = t_{\perp}, & t_{13} = (t_{\parallel} - t_{\perp}) \sin \varphi \cos \varphi, & t_{23} = t_{12} = 0. \end{cases}$$

## § 2. Die Abweichungen von der Thomson-Voigtschen Formel

Die Gl. (2) liefert für  $l = 2$ :

$$(2b) \quad \psi_2 = w_{22} \gamma_{22} \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_2} = w_{\perp} \gamma_{\perp} \cdot \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_2}.$$

Aus (2a) ergibt sich für  $l = 2$ :  $Q_2 = 0 = -A_{22} \frac{\partial T}{\partial x_2}$ , und somit  $\frac{\partial T}{\partial x_2} = 0$ .

Damit folgt aus (2b) auch  $F_2 = 0$ . Das heißt: In einem vom elektrischen und thermischen Strom durchflossenen Kristallstab entsteht senkrecht zur Ebene aus Kristallstab und kristallographischer Hauptachse weder eine elektrische Spannungsdifferenz noch ein Temperaturunterschied.

Die Bedingung  $Q_3 = 0$  liefert:

$$(3a) \quad \frac{\partial T}{\partial x_3} = -\frac{A_{11}}{A_{33}} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_1} + (\gamma_{31} w_{11} + \gamma_{33} w_{31}) \frac{I_1}{A_{33}}.$$

Unter Verwendung dieses Ausdruckes für  $\frac{\partial T}{\partial x_3}$  ergibt sich für  $Q_1$ :

$$(3b) \quad \begin{cases} Q_1 = I_1 \left[ \gamma_{11} w_{11} + \gamma_{13} w_{31} - \frac{A_{13}}{A_{33}} (\gamma_{31} w_{11} + \gamma_{33} w_{31}) \right] \\ \quad - \left( A_{11} - \frac{A_{13}^2}{A_{33}} \right) \frac{\partial T}{\partial x_1}. \end{cases}$$

Außerdem folgt:

$$(3c) \quad \begin{cases} F_1 = \frac{1}{e} \frac{\partial \zeta}{\partial x_1} + I_1 \left[ w_{11} + \frac{(w_{11} \gamma_{13} + w_{13} \gamma_{33})}{T \cdot A_{33}} \right] \\ \quad + \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_1} \cdot \left[ w_{11} \gamma_{11} + w_{13} \gamma_{31} - \frac{A_{13}}{A_{33}} (w_{11} \gamma_{13} + w_{13} \gamma_{33}) - \frac{\zeta}{e} \right]. \end{cases}$$



Für die thermoelektrische Feldstärke im offenen Thermoelement folgt mit  $I_1 = 0$ :

$$(3d) \quad \left\{ \begin{aligned} F_1 &= \frac{1}{e} \frac{\partial \zeta}{\partial x_1} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_1} \\ &\quad \cdot \left[ w_{11} \gamma_{11} + w_{13} \gamma_{31} - \frac{A_{13}}{A_{33}} (w_{11} \gamma_{13} + w_{13} \gamma_{33}) - \frac{\zeta}{e} \right]. \end{aligned} \right.$$

Die Ausrechnung nach den Formeln (I) ergibt:

$$(3e) \quad \left\{ \begin{aligned} F_1 &= \frac{1}{e} \frac{\partial \zeta}{\partial x_1} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_1} \cdot \left[ w_{\parallel} \gamma_{\parallel} \cos^2 \varphi + w_{\perp} \gamma_{\perp} \sin^2 \varphi - \frac{\zeta}{e} \right. \\ &\quad \left. - \frac{(A_{\parallel} - A_{\perp})(w_{\parallel} \gamma_{\parallel} - w_{\perp} \gamma_{\perp})}{A_{\parallel} \sin^2 \varphi + A_{\perp} \cos^2 \varphi} \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi \right]. \end{aligned} \right.$$

Das erste Glied der rechten Seite liefert in einem Thermokreis bekanntlich keinen Beitrag zur resultierenden EMK., und kann daher einfach weggelassen werden.

Den Koeffizienten von  $\frac{\partial T}{\partial x_1}$  wollen wir mit  $\varepsilon_{\varphi}$  abkürzen und als absolute Thermokraft bezeichnen. Wir werden später sehen, daß diese Größe genau identisch ist mit der von Borelius definierten absoluten Thermokraft. Es folgt also, wenn wir die  $\varphi = 0^\circ$  und  $\varphi = 90^\circ$  entsprechenden Werte von  $\varepsilon_{\varphi}$  mit  $\varepsilon_{\parallel}$  und  $\varepsilon_{\perp}$  abkürzen<sup>1)</sup>:

$$(4a) \quad \varepsilon_{\varphi} = \varepsilon_{\parallel} \cos^2 \varphi + \varepsilon_{\perp} \sin^2 \varphi + \frac{\left( \frac{A_{\perp}}{A_{\parallel}} - 1 \right) (\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp})}{\sin^2 \varphi + \frac{A_{\perp}}{A_{\parallel}} \cos^2 \varphi} \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi.$$

Nun zur Berechnung des Thomson- und Peltierkoeffizienten. Zu diesem Zweck bestimmen wir die Größe  $U = I_1 F_1 - \frac{\partial Q_1}{\partial x_1}$ . Es folgt bei Beschränkung auf die in  $I_1$  linearen Glieder:

$$\begin{aligned} U &= I_1 \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_1} \cdot \left[ w_{11} \gamma_{11} + w_{13} \gamma_{31} - \frac{A_{13}}{A_{33}} (w_{11} \gamma_{13} + w_{13} \gamma_{33}) - \frac{\zeta}{e} \right] \\ &\quad - I_1 \frac{\partial}{\partial T} \left[ w_{11} \gamma_{11} + w_{13} \gamma_{31} - \frac{A_{13}}{A_{33}} (w_{11} \gamma_{13} + w_{13} \gamma_{33}) - \frac{\zeta}{e} \right] \frac{\partial T}{\partial x_1} \\ &\quad - I_1 \frac{\partial}{\partial x_1} \left[ w_{11} \gamma_{11} + w_{13} \gamma_{31} - \frac{A_{13}}{A_{33}} (w_{11} \gamma_{13} + w_{13} \gamma_{33}) - \frac{\zeta}{e} \right]_T. \end{aligned}$$

Der Index  $T$  an der 3. Klammer auf der rechten Seite soll bedeuten, daß bei konstant gehaltenem  $T$  zu differenzieren ist.

1) *Anm. b. d. Korr.*: H. P. Stabler. Phys. Rev. **46**. S. 938. 1934 (Kurzer Sitzungsbericht). In dieser Arbeit, die mir bisher leider entgangen war, wird eine zu (4a) analoge Formel angegeben. Vgl. auch H. Reddemann, Ann. d. Phys. **29**, S. 286, 1937.

Für den Thomsonkoeffizienten folgt hieraus:

$$(4b) \quad \left\{ \begin{aligned} \mu_{\varphi} &= -\frac{1}{T} \left[ w_{11}\gamma_{11} + w_{13}\gamma_{31} - \frac{A_{13}}{A_{33}} (w_{11}\gamma_{13} + w_{13}\gamma_{33}) - \frac{\zeta}{e} \right] \\ &+ \frac{\partial}{\partial T} \left[ w_{11}\gamma_{11} + w_{13}\gamma_{31} - \frac{A_{13}}{A_{33}} (w_{11}\gamma_{13} + w_{13}\gamma_{33}) - \frac{\zeta}{e} \right]. \end{aligned} \right.$$

Der Peltierkoeffizient wird:

$$(4c) \quad \Pi_{\varphi} = w_{11}\gamma_{11} + w_{13}\gamma_{31} - \frac{A_{13}}{A_{33}} (w_{11}\gamma_{13} + w_{13}\gamma_{33}) - \frac{\zeta}{e}.$$

Durch (4c) ist eine Art absoluter Peltierkoeffizient gegeben. Die Peltierwärme in der Grenzfläche zweier Metalle ist durch die Differenz der absoluten Peltierkoeffizienten bestimmt, ähnlich wie die differentielle Thermokraft eines Thermoelementes aus 2 Metallen durch die Differenz der entsprechenden absoluten Thermokräfte gegeben ist.

Man sieht, daß zwischen den einzelnen Effekten streng die thermodynamischen Relationen bestehen:

$$(4d) \quad \varepsilon_{\varphi} = \frac{\Pi_{\varphi}}{T}, \quad \frac{d\Pi_{\varphi}}{dT} = \varepsilon_{\varphi} + \mu_{\varphi}.$$

Damit sind also die unter adiabatischen Bedingungen auftretenden thermoelektrischen Effekte reversibel, wie dies früher schon für die isothermen Effekte bewiesen war.

Außerdem sieht man, daß  $\varepsilon_{\varphi}$  die Rolle der absoluten Thermokraft spielt, denn es folgt aus den Gl. (4d) durch Elimination von  $\Pi_{\varphi}$ :  $\frac{d\varepsilon_{\varphi}}{dT} = \frac{\mu_{\varphi}}{T}$ . Dies ist aber die Definitionsgleichung für die absolute Thermokraft, wenn man noch das Nernstsche Wärmetheorem hinzunimmt.

Anschaulich erklären sich die Abweichungen von der Thomson-Voigtschen Formel folgendermaßen: Durch die Anisotropie der Wärmeleitung entsteht bei longitudinal angelegtem Temperaturgradienten eine transversale Temperaturdifferenz, und diese hat infolge der sogenannten transversalen Thermokraft Einfluß auf die longitudinale Thermokraft.

### § 3. Die Transversaleffekte

Bei einem in der Längsrichtung des Stabes fließenden elektrischen Stromes und mit  $\frac{\partial T}{\partial x_1} = 0$  folgt aus (3a) ein transversaler Temperaturgradient. Es wird:

$$\frac{\partial T}{\partial x_3} = \frac{\gamma_{31} \varepsilon_{11} + \gamma_{33} \varepsilon_{31}}{A_{33}} \cdot I_1.$$

Betrachten wir eine Platte der Dicke  $d$  und der Breite  $b$ , so wird die transversale Temperaturdifferenz (transversaler Peltiereffekt):

$$\Delta T = \frac{\gamma_{31} w_{11} + \gamma_{33} w_{31}}{A_{33}} \frac{I}{d} \quad (I = \text{Stromstärke}).$$

Bezeichnen wir den Koeffizienten von  $I/d$  mit  $R_\varphi$ , so folgt:

$$(5a) \quad R_\varphi = \frac{\Pi_{||} - \Pi_{\perp}}{A_{||} \sin^2 \varphi + A_{\perp} \cos^2 \varphi} \sin \varphi \cos \varphi.$$

Diese Größe spielt im irregulären Kristall eine ähnliche Rolle, wie die Ettingshausenkonstante im transversalen Magnetfeld.

Außerdem ist senkrecht zum elektrischen Strom eine Komponente der elektrischen Feldstärke vorhanden. Es folgt aus (2):

$$F_3 = w_{13} I_1.$$

Hierbei sind die zu  $\partial T / \partial x_1$  und  $\partial T / \partial x_3$  proportionalen Glieder in (2) vernachlässigt, da sie bei starker Entartung des Elektronengases klein sind. Für die transversale Spannungsdifferenz folgt bei einer Platte der Dicke  $d$  und der Breite  $b$ :

$$\Delta V = -w_{13} \frac{I}{d}.$$

Den Koeffizienten von  $I/d$  bezeichnen wir mit  $S_\varphi$ . Er spielt im Kristall dieselbe Rolle wie die Hallkonstante im Magnetfeld. Es wird:

$$(5b) \quad S_\varphi = -(w_{||} - w_{\perp}) \sin \varphi \cos \varphi.$$

Nun fließe in der  $x_1$ -Richtung ein Wärmestrom. Es ist dann  $I_1 = 0$ . Aus (3a) ergibt sich eine transversale Komponente des Temperaturgradienten. Für sie folgt:

$$\frac{\partial T}{\partial x_3} = -\frac{A_{13}}{A_{33}} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_1}.$$

Bedeutend  $w_{ik}$  die Komponenten des Tensors des Wärmewiderstandes, so ist:  $\frac{\partial T}{\partial x_1} = -w_{11} Q_1$ . Wenn  $Q$  die Wärmestromstärke in der Kristallplatte darstellt ( $Q = b \cdot d \cdot Q_1$ ), so erhält man für die transversale Temperaturdifferenz:

$$\Delta T = w_{11} \cdot \frac{A_{13}}{A_{33}} \cdot \frac{Q}{d}.$$

Den Koeffizienten von  $Q/d$  bezeichnen wir mit  $P_\varphi$ . Somit:

$$(5c) \quad P_\varphi = \frac{A_{13}}{A_{33}} w_{11} = -w_{13} = -(w_{||} - w_{\perp}) \sin \varphi \cos \varphi.$$

Die Größe  $P_{\varphi}$  entspricht der Righi-Leduc-Konstanten im transversalen Magnetfeld.

Bei longitudinal fließendem Wärmestrom ist außerdem eine transversale elektrische Feldstärke vorhanden. Aus (2) folgt (unter isothermen Bedingungen)

$$F_3 \Rightarrow \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_1} \cdot [w_{31} \gamma_{11} + w_{33} \gamma_{31}].$$

Für die transversale Spannungsdifferenz  $\Delta V$  ergibt sich ein Ausdruck der Form  $\Sigma_{\varphi} \cdot \frac{Q}{d}$ , worin:

$$(5d) \quad \Sigma_{\varphi} = \frac{1}{T} \cdot \frac{P_{\parallel} - P_{\perp}}{A_{\parallel} \cos^2 \varphi + A_{\perp} \sin^2 \varphi} \cdot \sin \varphi \cdot \cos \varphi.$$

Die Größe  $\Sigma_{\varphi}$  entspricht der Ettingshausen-Nernst-Konstanten im transversalen Magnetfeld.

Im übrigen wird dieser Effekt als transversale Thermokraft bezeichnet, in Analogie zum transversalen Peltiereffekt.

#### § 4. Vergleich mit der Erfahrung und Diskussion der Ergebnisse

Auf Abweichungen von der Thomson-Voigtschen Formel haben zuerst Bridgman und später auch Fagan und Collins aufmerksam gemacht. Erschwerend für den experimentellen Nachweis dieser Abweichungen wirkt die verhältnismäßig geringe Größe des Effektes. Für das Verhältniß der Abweichung von der Thomson-Voigtschen Formel für  $\varphi = 45^\circ$  zur Differenz  $\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$  ergibt sich aus (4a):

$$\left| \frac{\Delta \varepsilon_{45^\circ}}{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}} \right| = \left| \frac{\frac{A_{\perp}}{A_{\parallel}} - 1}{2 \left( 1 + \frac{A_{\perp}}{A_{\parallel}} \right)} \right|.$$

Da  $A_{\perp} / A_{\parallel}$  für keine der untersuchten Substanzen größer als 1,5 ist, wird daher das Verhältniß  $\left| \frac{\Delta \varepsilon_{45^\circ}}{\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}} \right|$  meist kleiner als 10%.

Bei Substanzen mit stark anisotroper Wärmeleitung werden aber die Abweichungen immerhin schon so groß, daß sie experimentell ins Gewicht fallen. Bei Metallen mit reiner Elektronenleitung ist bekanntlich das Verhältniß<sup>1)</sup>  $A_{\perp} / A_{\parallel}$  gleich dem Verhältniß der elek-

1) M. Kohler, Ann. d. Phys. [5] 31. S. 116. 1938.

trischen Leitfähigkeiten  $\sigma_{\perp} / \sigma_{\parallel}$  (in höheren Temperaturen  $T > \Theta$ ). Wir können daher bei fehlenden Messungen des Verhältnisses  $A_{\perp} / A_{\parallel}$  diese Größe auch aus dem gemessenen Wert von  $\sigma_{\perp} / \sigma_{\parallel}$  näherungsweise finden. Bei Substanzen mit geringer Anisotropie der thermischen Leitfähigkeit werden die Abweichungen vom Thomson-Voigtschen Gesetz klein. Damit ist es zu erklären, daß bei Zn, wo die meisten experimentellen Untersuchungen vorliegen, keine Abweichungen festgestellt wurden. Zahlenmäßig am größten wird  $A_{\perp} / A_{\parallel}$  für Sn und Bi, wo Bridgman auch tatsächlich die Abweichungen feststellte. Für Sn ist  $\frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} = 1,445$ , und für Bi nach direkten

Messungen von Kaye und Roberts<sup>1)</sup>  $\frac{A_{\perp}}{A_{\parallel}} = 1,39$ . In Tab. 1 sind die von Bridgman für Sn und Bi für  $\varphi = 45^{\circ}$  beobachteten und

Tabelle 1

Vergleich zwischen der für  $\varphi = 45^{\circ}$  gemessenen und berechneten differentiellen Thermokraft von Sn und Bi bei  $20^{\circ}\text{C}$  gegen Cu.  
(Messungen von P. W. Bridgman, a. a. O.)

Metall	$\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\text{Cu}}$ gemessen	$\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\text{Cu}}$ gemessen	$\varepsilon_{45^{\circ}} - \varepsilon_{\text{Cu}}$ gemessen	$\varepsilon_{45^{\circ}} - \varepsilon_{\text{Cu}}$ ber. nach (4a)
Sn	$-2,650 \cdot 10^{-6}$	$-3,307 \cdot 10^{-6}$	$-2,909 \cdot 10^{-6}$	$-2,919 \cdot 10^{-6}$
Bi	$-1,084 \cdot 10^{-4}$	$-0,572 \cdot 10^{-4}$	$-0,868 \cdot 10^{-4}$	$-0,870 \cdot 10^{-4}$

die nach (4a) berechneten Werte für die differentielle Thermokraft bei  $20^{\circ}\text{C}$  gegen Cu eingetragen. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung gut. In Abb. 1 ist die integrale Thermokraft in Abhängigkeit vom spezifischen Widerstand für Sn aufgetragen. Die Lötstellen befinden sich auf den Temperaturen  $20$  und  $87,8^{\circ}\text{C}$ . In Abb. 2 das Entsprechende für Bi. Als Abszisse ist in Abb. 2 nicht der spezifische Widerstand, sondern  $\cos^2 \varphi$  direkt aufgetragen. Die in Abb. 2 ausgezogene Kurve ist die berechnete. Während die Kurve bei Sn unter der geraden Verbindungslinie der Endpunkte liegt, befindet sie sich bei Bi über dieser. Dieser Unterschied hängt damit zusammen, daß zwar  $A_{\perp} / A_{\parallel}$  für beide Substanzen größer als 1 ist, daß aber  $\varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$  in beiden Fällen entgegengesetztes Vorzeichen besitzt.

1) G. W. C. Kaye u. J. K. Roberts, Proc. Roy. Soc. London 104. S. 98. 1923.

Für Cd und Sb hat Bridgman keine Abweichungen angegeben. Für die erste dieser Substanzen ist  $\frac{A_{\perp}}{A_{\parallel}} = 1,25$ , für die zweite ist  $\frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} = 0,768$ <sup>2)</sup>. Mit diesen Werten berechnet man für  $\left| \frac{d\epsilon_{45^{\circ}}}{\epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}} \right|$  bzw. 5,5% und etwa 6%. Tatsächlich hat Bridgman bei den 1. Messungen an Cd auch systematische Abweichungen gefunden, hielt sie später aber nicht mehr für reell. Bei Sb ist die Streuung der Meßpunkte so stark, daß Abweichungen von höchstens 6% wohl nicht mit Sicherheit feststellbar waren.

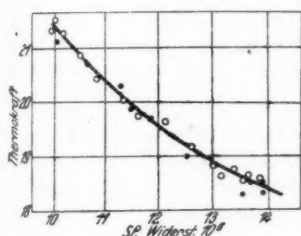


Abb. 1. Integrale Thermokraft zwischen 20 und 87,8° C von Zinneinkristallen gegen Kupfer in Abhängigkeit vom spez. el. Widerstand von Zinn bei 20° C. Die Ordinate gibt den Galvanometerausschlag in Zentimetern; 1 cm entspricht einer Spannung von  $1,096 \cdot 10^{-5}$  Volt. Verschieden bezeichnete Meßpunkte beziehen sich auf verschiedene Meßreihen. (Auszug aus Bridgman, Proc. Amer. Ac. a. a. O.)

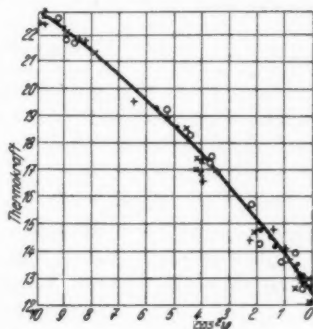


Abb. 2. Integrale Thermokraft von Wismutheinkristallen gegen Kupfer zwischen den Temperaturen 20 und 87,8° C in Abhängigkeit vom Quadrat des Kosinus des Winkels zwischen kristallographischer Hauptachse und der Kristallstabachse. Die Ordinate gibt die Galvanometerausschläge in Zentimetern an. 1 cm entspricht einer Spannung von  $3,10 \cdot 10^{-4}$  Volt. Verschieden bezeichnete Punkte beziehen sich auf verschiedene Meßreihen. (Auszug aus Bridgman, Proc. Amer. Ac. a. a. O.)

In entsprechender Weise lassen sich die von Fagan und Collins<sup>3)</sup> beobachteten Abweichungen von der Thomson-Voigt'schen Formel für den Peltierkoeffizienten deuten. In Tab. 2 sind die für  $\varphi = 45^{\circ}$  beobachteten und berechneten Werte eingetragen.

1) E. Goens u. E. Grüneisen, Ann. d. Phys. 11. ~ 164, 1932.

2) P. W. Bridgman, a. a. O.

3) Fagan u. Collins, a. a. O.

Tabelle 2

Vergleich zwischen den für  $\varphi = 45^\circ$  gemessenen und berechneten Peltierkoeffizienten zwischen Bi und Cu bei  $27^\circ \text{C}$  (in Millivolt).  
(Messungen von Fagan u. Collins, a. a. O.)

$\Pi_{\parallel} - \Pi_{\text{Cu}}$ gemessen	$\Pi_{\perp} - \Pi_{\text{Cu}}$ gemessen	$\Pi_{45^\circ} - \Pi_{\text{Cu}}$ gemessen	$\Pi_{45^\circ} - \Pi_{\text{Cu}}$ ber. nach (4a)
-25,1	-11,3	-19,9	-19,3

In Anbetracht der Unsicherheit in der Messung ist die Übereinstimmung auch hier gut.

#### Zusammenfassung

Im Rahmen der Elektronentheorie der Metalle wird die Abhängigkeit der adiabatischen thermoelektrischen Effekte von der kristallographischen Orientierung des Kristallstabes untersucht. Von adiabatischen Effekten wird gesprochen, wenn die seitliche Wärmeableitung nicht ins Gewicht fällt. Es ergeben sich Abweichungen von der Thomson-Voigtschen Formel, die meist nicht mehr als 10% der Differenz zwischen dem Fall Stab parallel Hauptachse und dem Fall Stab senkrecht Hauptachse ausmachen. Diese Abweichungen fallen um so mehr ins Gewicht, je anisotroper die Substanz hinsichtlich der thermischen Leitung ist. Daher werden die Abweichungen auch für Sn und Bi am größten. Gerade an diesen Stoffen hat aber Bridgman Abweichungen festgestellt, die auf Grund der entwickelten Formeln quantitativ erfaßt werden.

Außerdem werden Formeln für die transversalen Effekte in anisotropen Kristallen gegeben. Schickt man durch einen Kristallstab einen elektrischen Strom, so beobachtet man senkrecht zum Strom im allgemeinen sowohl eine elektrische Spannungsdifferenz als auch eine transversale Temperaturdifferenz (transversaler Peltier-effekt). Fließt im Kristallstab ein Wärmestrom, so erhält man ebenfalls eine transversale Temperaturdifferenz und einen transversalen Spannungsunterschied (transversale Thermokraft).

Berlin, 1. Institut für theoretische Physik der Universität.

(Eingegangen 8. Juli 1941)



## ***Ebene Wellen in idealen Gasen mit Reibung und Wärmeleitung***

**Von Karl Bechert**

(Mit 3 Abbildungen)

### **Zusammenfassung**

Untersuchung spezieller ebener Wellenvorgänge in idealen Gasen, die Reibung und Wärmeleitung zeigen. Es wird eine größere Zahl strenger Lösungen der Bewegungsgleichungen angegeben und diskutiert, welche verfügbare Konstanten, mitunter willkürliche Funktionen (bis zu zwei) enthalten. — § 1. Einleitung, Ergebnisse. § 2. Umformung der Differentialgleichungen (6). § 3. Die willkürlich wählbaren Größen des Problems. § 4. Folgerungen aus den Ähnlichkeitstransformationen der Gl. (6). § 5. Einige weitere Integrale von (6). § 6. Die physikalische Bedeutung der Lösungen von § 4 und 5. § 7. Stationäre Zustände. § 8. Allgemeines über Bewegungen, auf welche die Reibung oder die Wärmeleitung oder beide keinen Einfluß haben. § 9. Spezielle Vorgänge, bei denen die Wärmeleitung vernachlässigt werden kann. § 10. Die physikalische Bedeutung der in § 8 und 9 angegebenen Lösungen. § 11. Integrale, für welche alle Glieder in (6) von Null verschieden sind.

### **§ 1. Einleitung, Ergebnisse**

*Einleitung.* In einem idealen Gas, das Reibung und Wärmeleitung zeigt, sei eine ebene Strömung im Gange, die nicht stationär zu sein braucht. Der physikalische Zustand soll nur von einer kartesischen Koordinate ( $x$ ) und der Zeit ( $t$ ) abhängen; in der  $y$ - und  $z$ -Richtung soll das Gas also hinreichend ausgedehnt sein und in Ebenen  $\perp x$  überall der gleiche Zustand herrschen. Volumkräfte sollen nicht wirken, auch die Schwerkraft wird nicht in Rechnung gesetzt. Strenge nichtstationäre Lösungen der zu unserem Problem gehörigen hydrodynamischen Gleichungen sind meines Wissens bisher nicht angegeben worden, außer solchen, bei denen die von der Reibung und Wärmeleitung herrührenden Glieder identisch gleich Null sind<sup>1)</sup>. Die

1) In der Dissertation von W. Kirchhoff, Marburg 1931, ist unser Problem am Ende der Arbeit formuliert und (S. 15) eine spezielle Lösung angegeben; sie entspricht unserer Lösung (34), Nr. VIII in § 6. Seine Differentialgleichungen sind aber nicht ganz richtig, in der Energiegleichung (45) fehlt das Glied, welches die durch Reibung verlorene Wärme angibt. Die aus seinen Bewegungsgleichungen folgende, durch Elimination gewonnene Differentialgleichung — sie entspricht unserer Gl. (9), ist aber in  $x$  und  $t$  geschrieben und daher weniger übersichtlich — ist folglich um ein (leicht angebbares) Glied zu vermehren.

allgemeine Lösung des mathematisch recht schwierigen Problems dürfte nicht leicht zu finden sein; in der vorliegenden Arbeit wird eine Reihe von speziellen Lösungen abgeleitet und auf physikalisches Verhalten untersucht.

Von der Strömungsgeschwindigkeit  $b$  ist gemäß unserer Voraussetzung ebener Strömung nur die  $x$ -Komponente  $u$  von Null verschieden. Den Druck nennen wir  $p$ , die Temperatur  $T$ , die Dichte  $\rho$ , das spezifische Volumen  $v = \frac{1}{\rho}$ , die innere Energie pro Gramm  $U$ . Die Reibungskonstante  $\mu$  und die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  setzen wir als konstant voraus. Differentialquotienten, die sich auf zeitliche Veränderungen in einer bestimmten Gasschicht beziehen, bezeichnen wir in den in  $x, t$  geschriebenen Gleichungen mit  $d/dt$ , wie es üblich ist; es ist  $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u \frac{\partial}{\partial x}$ . Partielle Differentiation bezeichnen wir durch Indizes, z. B. ist  $u_x = \frac{\partial u}{\partial x}$ .

Die physikalischen Größen sind durch drei Differentialgleichungen mit einander verknüpft, die wir im folgenden kurz die „Bewegungsgleichungen“ heißen werden. Es sind die Gleichung der Massenerhaltung:

$$(1a) \quad \frac{d\rho}{dt} + \rho u_x = 0,$$

die eigentliche Bewegungsgleichung (der Impulssatz):

$$(1b) \quad \rho \frac{du}{dt} + p_x = \mu u_{xx},$$

und die Energiegleichung:

$$(1c) \quad \rho \frac{d}{dt} \left( U + \frac{u^2}{2} \right) + (pu)_x = \mu (uu_x)_x + \lambda T_{xx}.$$

Außerdem gilt die Zustandsgleichung:

$$(2a) \quad p = \rho C T;$$

$C$  ist die Gaskonstante  $R$ , geteilt durch das Molekulargewicht  $M$ :

$$(2b) \quad C = \frac{R}{M};$$

zwischen innerer Energie und Temperatur besteht der Zusammenhang:

$$(2c) \quad U = \frac{C}{\alpha - 1} T + \text{const};$$

$\alpha$  ist das Verhältnis der spezifischen Wärmen:

$$(2d) \quad \alpha = \frac{c_p}{c_v},$$

und es gilt nach einer bekannten Eigenschaft der idealen Gase:

$$(2e) \quad c_v = \frac{R}{M(x-1)} = \frac{C}{x-1},$$

was schon in (2c) ausgenützt wurde.

Da in den Gl. (1) die Differentiation nach  $t$  nur in der Form  $d/dt$  vorkommt, liegt es nahe, die Gleichungen auf solche unabhängigen Veränderlichen umzuschreiben, daß  $d/dt$  als partieller Differentialquotient erscheint; an Stelle von  $x$  muß dann eine Veränderliche eingeführt werden, die bei der Differentiation  $d/dt$  konstant bleibt. Nach der Massenerhaltungsgleichung (1a) hat die in einer bestimmten Gasschicht enthaltene Masse:

$$(3) \quad m = \int_{x_0}^x \rho dx$$

die verlangte Eigenschaft; (in der  $y$ - und  $z$ -Richtung sei das betrachtete Volumen je 1 cm lang). Mathematisch folgt die Konstanz von  $m$  durch Differentiation von (3) nach  $t$  unter Beachtung von (1a):

$$\frac{dm}{dt} = \int_{x_0}^x \rho_t dx + \rho u - \rho_0 u_0 = \int_{x_0}^x (\rho_t + (\rho u)_x) dx = \int_{x_0}^x \left( \frac{d\rho}{dt} + \rho u_x \right) dx = 0$$

Wir benützen daher  $m, t$  an Stelle von  $x, t$  als unabhängige Veränderliche und kennzeichnen alle in  $m, t$  geschriebenen Funktionen durch Überstreichen. Es gilt für eine beliebige Funktion  $F$  von  $x$  und  $t$ <sup>1)</sup>:

$$(4a) \quad F_x = F_m \cdot \rho; \quad F_t = -F_m \cdot \rho u + F_t;$$

und umgekehrt:

$$(4b) \quad F_m = \frac{F_x}{\rho}; \quad F_t = F_x \cdot u + F_t;$$

$F_t$  ist seiner Definition nach gleichbedeutend mit  $dF/dt$ .

Die Umrechnung von  $F_x, F_t$  auf  $F_m, F_t$  und umgekehrt wäre nur dann nicht möglich, wenn die Funktionaldeterminante

$$(5) \quad \Delta \equiv \frac{\partial(m, t)}{\partial(x, t)} = \rho$$

ständig Null oder  $\infty$  wäre; aus physikalischen Gründen kommt dieser Fall für uns nicht in Betracht.

In der erwähnten vorhergehenden Arbeit ist die Umrechnung der Bewegungsgleichungen (1) auf die Veränderlichen  $m, t$  angegeben. Das Ergebnis war: an Stelle von (1a)–(1c) kommt

$$(6a) \quad \bar{F}_t - \bar{a}_m = 0;$$

1) Die folgenden Beziehungen (4) sind in einer vorhergehenden Arbeit abgeleitet worden: K. Bechert, Ann. d. Phys. [5] 39. 357. 1941; s. dort § 3.

$$(6b) \quad (\bar{u} - \mu (\lg \bar{v})_m)_t + \left( \frac{C\bar{T}}{\bar{v}} \right)_m = 0;$$

$$(6c) \quad \left( \frac{C\bar{T}}{x-1} + \frac{\bar{u}^2}{2} \right)_t + \left( \frac{C\bar{T}}{\bar{v}} \bar{u} - \mu \bar{u} (\lg \bar{v})_t - \lambda_1 \frac{C\bar{T}_m}{\bar{v}} \right)_m = 0;$$

dabei sind die Beziehungen (2a) und (2c) benützt und die Abkürzung:

$$(6d) \quad \lambda_1 = \frac{\lambda}{C}$$

eingeführt worden. Statt (6c) ist meist eine Form bequem, die man durch Einsetzen von (6b) und (6a) in (6c) bekommt:

$$(6c') \quad \left( \frac{C\bar{T}}{x-1} \right)_t + \left( \frac{C\bar{T}}{\bar{v}} - \mu \frac{\bar{v}_t}{\bar{v}} \right) \bar{v}_t - \lambda_1 \left( \frac{C\bar{T}_m}{\bar{v}} \right)_m = 0.$$

*Ergebnisse.* Aus den Gl. (6) läßt sich durch Elimination eine nicht-lineare Differentialgleichung fünfter Ordnung (9) für eine Funktion  $K(m, t)$  gewinnen (§ 2); die allgemeine Lösung von (9) gibt zugleich die allgemeine Lösung von (6). Aus  $K$  können die physikalischen Größen  $u, v, CT, p, x$  durch Differentiation als Funktionen von  $m, t$  berechnet werden, vgl. Gl. (8a, c). Die Lösungen von (9) und (6) erlauben stets die Transformation  $m \rightarrow m + m_0$ ,  $t \rightarrow t + t_0$ ,  $x \rightarrow x + x_0 + A(t + t_0)$ ,  $K \rightarrow K + A(m + m_0) \cdot (t + t_0)$ ; dabei sind  $m_0, t_0, x_0, A$  beliebige Konstanten (§ 2).

Das Integrationsproblem der Gl. (6) kann auch so formuliert werden: man integriere die zwei Gl. (11a, b), welche die Größe (10a):

$$P = \bar{p} - \mu \frac{\bar{v}_t}{\bar{v}}$$

und das spezifische Volumen  $v$  verknüpfen (§ 2). Aus  $P$  und  $v$  kann  $K$  berechnet werden und damit alle physikalischen Größen.

In § 3 wird an Hand einer Taylor-Entwicklung untersucht, welche Größen bei dem Integrationsproblem (6) willkürlich vorgegeben werden können. Die Frage wird diskutiert für Vorgabe der Anfangswerte in den Veränderlichen  $m, t$  und in den Veränderlichen  $x, t$ ; auch die Fälle werden betrachtet, daß schematisch  $\lambda = 0$  oder  $\mu = 0$  oder beide gleich Null gesetzt werden, und schließlich wird das Anfangswertproblem der Differentialgleichung (9) für  $K$  besprochen.

In § 4 werden aus den Ähnlichkeitstransformationen, welche die Gl. (6) erlauben, die Integrale (17), (20), (26), (29)–(32) abgeleitet nach einem Verfahren, das in einer früheren Arbeit entwickelt worden ist<sup>1)</sup>. Doch stecken in dem in § 4 abgeleiteten System (25)

1) Vgl. K. Bechert, Ann. d. Phys. [5] 39. 357. 1941.

von drei gewöhnlichen Differentialgleichungen, das man mit der Ausnützung der Ähnlichkeitstransformationen gewinnt, noch mehr Integrale.

§ 5 bringt einige weitere Integrale von (6), die auf andre Art gefunden sind, nämlich: (33a, b), (34a, b), (36), (37). Die letzten zwei sind die einzigen Integrale, bei denen die Temperatur überall und immer konstant bleibt. (37) enthält eine wirkliche Funktion, während die übrigen bisher genannten Integrale willkürliche Konstanten haben. Schließlich werden noch gangbare Wege zu weiteren Lösungen gezeigt, z. B. gibt der Ansatz (38) elementar berechenbare Integrale.

In § 6 folgt die Untersuchung des Verhaltens der Zustandsgrößen, die den Lösungen (20), (26), (29)–(34), (36), (37) entsprechen. Dabei zeigt sich, daß die Gl. (6) auch physikalisch nicht oder nicht vollständig realisierbare Lösungen liefern; das ist verständlich, weil die Zustandsgleichung der idealen Gase zugrunde gelegt wurde, weil  $\lambda$  und  $\mu$  nicht in einem beliebig großen Veränderungsbereich der Zustandsgrößen unveränderlich sind und weil die Zustandsgrößen selbst makroskopische Begriffe sind, die nicht bis zu beliebiger Verdünnung des Gases sinnvoll bleiben.

Schematisiert man die Gl. (6) auf  $\lambda = 0$ ,  $\mu = 0$ , so ergibt sich ein allgemeiner adiabatischer Zusammenhang der Form (40b):

$$pv^* = f(m),$$

dessen „Adiabatkonstante“  $f(m)$  im allgemeinen für jede Gasschicht einen anderen Wert hat; das bekannte Adiabatengesetz  $pv^* = \text{const}$  gilt für reibungsfreie nicht-wärmeleitende Gase im allgemeinen nur für die einzelne Gasschicht, in der Regel nicht im ganzen Gas (§ 6).

Mehrere der Integrale zeigen Stoßwelleneigenschaft:  $\varrho_t(x, t)$  und  $p_t(x, t)$  werden bei bestimmten, im allgemeinen zeitlich veränderlichen Stellen  $x$  unendlich groß. Diese Stoßwellen „kippen“ nicht um, d. h. die Zustandsgrößen werden nicht mehrdeutige Funktionen vom Zeitpunkt des Auftretens der Stoßwellen an — im Gegensatz zu den Lösungen, die man erhält, wenn man in (6)  $\lambda$  und  $\mu$  Null und die Funktion  $f(m)$  des Adiabatengesetzes konstant setzt.

Die Stoßwelle tritt vielmehr bei diesen Lösungen (auch bei den in den späteren Paragraphen untersuchten) erst auf, wenn die Zustandsveränderlichen Grenzwerte erreicht haben, die physikalisch nicht überschritten werden können:  $T, v, p = 0$  oder  $\infty$  oder  $u = \infty$ .

Unter den in § 6 besprochenen Lösungen sind auch solche, für welche Reibung oder Wärmeleitung oder beide keine Rolle spielen. — Im allgemeinen verändern die Störungen ihre Form beim Weiterwandern; bei geeigneten Strömungsverhältnissen kann aber auch

unverzerrtes Weiterwandern vorkommen (Integral III von § 6, und Integral VIII von § 10).

Es gibt für manche Wellenvorgänge Grenzen der physikalischen Realisierbarkeit, ohne daß an der Grenze eine Stoßwelle aufträte; z. B. hat die Lösung VII von § 6 eine wandernde Grenze  $p = 0$ ,  $T = 0$ , zeigt aber nirgends Stoßwellencharakter.

Man kann zwei Arten stationärer Vorgänge unterscheiden: 1. solche, bei denen der physikalische Zustand jeder einzelnen Gasschicht zeitlich unverändert bleibt, und 2. solche, bei denen der physikalische Zustand an einer bestimmten Raumstelle  $x$  zeitlich unverändert bleibt (§ 7). Die allgemeine Lösung für den Fall 1. läßt sich leicht angeben (§ 7), sie beschreibt eine Bewegung, auf die Reibung und Wärmeleitung keinen Einfluß haben. Für den Fall 2. lassen sich die Differentialgleichungen auf eine einzige gewöhnliche Differentialgleichung erster Ordnung zurückführen; setzt man  $\lambda = 0$  oder  $\mu = 0$ , so kann sie elementar integriert werden (§ 7).

In § 8 wird allgemein die Frage nach den Vorgängen gestellt, die so ablaufen, daß Reibung oder Wärmeleitung oder beide ohne Einfluß bleiben. Es gibt vier Klassen von Vorgängen, auf welche die Reibung keinen Einfluß hat; sie sind mathematisch durch (34), (48), (53d) und (54) beschrieben, die physikalische Untersuchung wird in §§ 6, 7 und 10 gegeben. Die Frage nach den Vorgängen, für welche die Wärmeleitung ohne Bedeutung ist, wird nicht allgemein beantwortet; es sind aber in der Arbeit eine Reihe von Vorgängen mathematisch und physikalisch beschrieben, bei welchen die Wärmeleitung ohne Bedeutung ist: (29), (33), (36), (37), (48), (56), (58a). Sollen Reibung und Wärmeleitung beide ohne Einfluß sein, so gibt es nur die Lösungen (48) und (56).

Während in den Untersuchungen von § 8 und bei fast allen vorher angegebenen Lösungen ausdrücklich  $\lambda$  und  $\mu$  als von Null verschieden vorausgesetzt wurden, ist in § 9 angenommen, daß formal  $\lambda = 0$  gesetzt werden könne. Physikalisch bedeutet dies: das Wärmeleitungsglied in (6c') kann gegen die andern Glieder der Gleichung vernachlässigt werden. Es sind drei Lösungstypen angegeben: (58), (59a), (59b); (58) enthält zwei willkürliche Funktionen, (59a, b) je eine. Durch geeignete Wahl der Funktionen kann man diese Lösungen übrigens zu strengen Lösungen von (6) machen, also zu Lösungen auch für  $\lambda \neq 0$ .

§ 10 bringt die physikalische Diskussion der in §§ 8 und 9 angegebenen Lösungen. Ausführlich ist das Integral (58) untersucht, das zwei willkürliche Funktionen enthält: der Zusammenhang dieser Funktionen mit den Anfangswerten der Zustandsgrößen wird an-

gegeben, es wird gezeigt, daß bei den nach dieser Lösung verlaufenden Vorgängen Stoßwellen nicht entstehen, aber auch nicht vergehen können, wenn sie zu Anfang vorhanden waren; die Wellen wandern und verändern ihre Form, kippen aber nicht um, die Reibung glättet die Wellenformen, Grenzzustände<sup>1)</sup> treten nicht auf; die Entropie jeder Gasschicht nimmt im Lauf der Zeit ständig zu. Es werden zwei Beispiele zu (58) gegeben, das eine (*A*) stellt eine Art eindimensionales Modell eines instabilen Sterns dar (allerdings ohne Wärmeleitung und vor allem ohne Strahlung), das andere (*B*) einen Vorgang, bei dem zu Anfang bereits eine Stoßwelle vorhanden war; die plötzlichen Änderungen der Zustandsgrößen an der Stoßwellenfront werden im Lauf der Zeit relativ immer unbedeutender. An Beispiel *A* wird klar, daß mit (58) auch Vorgänge vor einer festen Wand beschrieben werden können.

Auf das Integral (59b) ist schon hingewiesen worden (Nr. VIII von § 10); es stellt Wellen dar, die trotz vorhandener Reibung ihre Form beim Wandern unverzerrt beibehalten.

Alle bisher angegebenen Lösungen machten mindestens ein Glied in den Gl. (6) identisch Null. In § 11 wird ein Integral abgeleitet, das mehrere verfügbare Konstanten enthält (mit den in § 2 genannten zusammen 6), und für das keines der Glieder in (6) identisch Null ist. Die zeitliche Entwicklung der Welle führt hier zwangsläufig zu Grenzzuständen.

Es wird möglich sein, mit den in dieser Arbeit verwendeten Verfahren die Differentialgleichungen ebener Gasbewegungen bei wirkender Reibung und Wärmeleitung auch für andere Zustandsgleichungen zu integrieren als für die hier vorausgesetzte Gleichung idealer Gase.

## § 2. Umformung der Differentialgleichungen (6)

Die Aufgabe, die Gl. (6) zu lösen, läßt sich auf die Integration einer nichtlinearen Differentialgleichung fünfter Ordnung zurückführen. Die Gleichungen haben nämlich alle drei die Form: Differentialquotient nach  $t$  + Differentialquotient nach  $m$  gleich Null. Daher wird (6a) identisch erfüllt durch den Ansatz:

$$(7a) \quad \bar{v} = \bar{S}_m; \quad \bar{u} = \bar{S}_t;$$

(6b) wird identisch erfüllt durch:

$$(7b) \quad \bar{u} - \mu (\lg \bar{v})_m = \bar{V}_m; \quad \frac{C \bar{T}}{\bar{p}} \equiv \bar{p} = -\bar{V}_t;$$

durch Einsetzen von  $\bar{u} = \bar{S}_t$  in die erste Gl. (7b) folgt:

$$\bar{S}_t = (\mu \lg \bar{v} + \bar{V})_m.$$

1) D. h. physikalisch nicht realisierbare Zustände.



Das wird identisch erfüllt durch:

$$(7c) \quad \bar{S} = \bar{K}_m; \quad \mu \lg \bar{v} + \bar{V} = \bar{K}_t;$$

nimmt man noch die zweite Gl. (7b) hinzu, so kann man alle physikalischen Größen durch die Funktion  $\bar{K}$  ausdrücken:

$$(8a) \quad \begin{cases} \bar{u} = \bar{K}_{mt}; & \bar{v} = \bar{K}_{mm}; & \bar{p} = \mu (\lg \bar{K}_{mm}) - \bar{K}_{tt}; \\ & & C\bar{T} = \mu \bar{K}_{mt} - \bar{K}_{mm} \bar{K}_{tt}. \end{cases}$$

Auch  $\bar{x}$  ist durch Differentiation aus  $\bar{K}$  zu gewinnen. Es gilt nämlich<sup>1)</sup>:

$$(8b) \quad \bar{x} = \int \bar{u} dt + f(m),$$

denn die Integration ist bei konstantem  $m$  auszuführen, so daß rechts eine willkürliche Funktion  $f(m)$  von  $m$  addiert werden kann. Es ist aber auch:

$$(8b') \quad \bar{x} = \int \bar{v} dm + g(t);$$

diesmal ist bei konstantem  $t$  zu integrieren, daher eine willkürliche Funktion von  $t$  rechts hinzuzufügen. Einsetzen von  $\bar{u} = \bar{K}_{mt}$  und von  $\bar{v} = \bar{K}_{mm}$  zeigt, daß die beiden Funktionen sich auf additive Konstante reduzieren, also weggelassen werden können, weil in  $\bar{x}$  immer eine additive Konstante willkürlich bleibt, die wir nicht eigens anschreiben brauchen. Wir können daher feststellen:

$$(8c) \quad \bar{x} = \bar{K}_m.$$

Durch (8a) werden die Differentialgleichungen (6a, b) identisch erfüllt. Zur Bestimmung von  $K$  bleibt die Energiegleichung, die wir in der Form (6c') benützen; es kommt mit der Abkürzung:

$$(8d) \quad \lambda_2 = \lambda_1 (\kappa - 1) = \frac{\lambda (\kappa - 1)}{C}$$

die Gleichung:

$$(9) \quad \mu \bar{K}_{mtt} - \kappa \bar{K}_{mt} \bar{K}_{tt} - \bar{K}_{mm} \bar{K}_{tt} - \lambda_2 \left[ \frac{(\mu \bar{K}_{mt} - \bar{K}_{mm} \bar{K}_{tt})}{\bar{K}_{mm}} \right]_m = 0.$$

Das Problem ist also auf die Integration von (9) zurückgeführt. Wäre die allgemeine Lösung von (9) bekannt, so könnte die allgemeine Lösung von (6) durch Differentiation gemäß (8a, c) daraus gefunden werden. Im folgenden wird eine Anzahl von Integralen von (9) und (6) angegeben werden.

Zwei Eigenschaften sieht man der Gl. (9) leicht an: 1. In jeder Lösung können  $m$  und  $t$  ersetzt werden durch  $m + m_0$  und  $t + t_0$ .

1) Wegen Gl. (8b) und (8b') vgl. K. Bechert, a. a. O., Gl. (18c) und (18e), S. 365.

wo  $m_0, t_0$  willkürliche Konstanten sind; 2. wenn  $\bar{K} = \bar{L}(m, t)$  eine Lösung ist, dann ist auch

$$(9a) \quad \bar{K} = \bar{L}(m, t) + A \cdot (m + m_0) \cdot (t + t_0),$$

eine Lösung, wobei  $A$  eine beliebige Konstante bedeutet. Denn  $\bar{K}_{mm}, \bar{K}_{tt}$  ändern sich bei dieser Substitution nicht. Daraus folgt wegen (8a) weiter: Jede Lösung erlaubt die Substitution:

$$(9b) \quad u \rightarrow u + A; \quad v \rightarrow v; \quad T \rightarrow T; \quad p \rightarrow p;$$

schließlich kann  $x$  durch  $x + x_0$  ersetzt werden; zu (9b) kommt also wegen (8c) noch:

$$(9b') \quad x \rightarrow x + A \cdot (t + t_0) + x_0.$$

Drei willkürliche Konstanten:  $m_0, t_0, A$  oder  $x_0, t_0, A$  hat man daher in jeder Lösung. Physikalisch bedeutet die Eigenschaft 2: Jeder ebenen Störung kann eine konstante, überall gleiche Strömung überlagert werden, ohne daß sich Druck, Temperatur und Dichte dadurch ändern. Die Verallgemeinerung, die bei jeder der im folgenden angegebenen Lösungen durch Beachtung der Eigenschaften 1. und 2 möglich ist, schreiben wir meist nicht mehr eigens an. Die in unseren Lösungen vorkommenden willkürlichen Konstanten können immer um die genannten drei Konstanten vermehrt werden.

Man kann das Problem (6) noch etwas anders formulieren. Dazu führen wir die Größe ein:

$$(10a) \quad P \equiv \bar{p} - \mu \frac{\bar{v}_t}{\bar{v}} = -\bar{K}_{tt};$$

wenn die Reibung keine Rolle spielt ( $\bar{v}_t = 0$ , vgl. § 8, I), fällt  $P$  mit dem Gasdruck  $p$  zusammen. Wegen

$$(10b) \quad C T = \bar{p} \bar{v} = P \bar{v} + \mu \bar{v}_t$$

kann man die Gl. (6c') auch in die Form bringen:

$$(11a) \quad \alpha P \bar{v}_t + P_t \bar{v} + \mu \bar{v}_{tt} - \lambda_2 \left( P_m + \frac{P \bar{v}_m + \mu \bar{v}_{mt}}{\bar{v}} \right)_m = 0;$$

zwischen  $P$  und  $v$  besteht gemäß (8a) und (10a) die Beziehung:

$$(11b) \quad P_{mm} + \bar{v}_{tt} = 0.$$

In dieser Formulierung kommt es darauf an, die Gl. (11a, b) zu integrieren. Sind  $P, \bar{v}$  gefunden, so berechne man  $\bar{K}$  aus  $\bar{v} = \bar{K}_{mm}$  und  $P = -\bar{K}_{tt}$ ; wegen (11b) ist das widerspruchsfrei möglich. Die Gl. (8a, c) liefern dann alle physikalischen Größen.

In den folgenden Paragraphen lassen wir die Querstriche über den Funktionen wieder weg; wenn nicht ausdrücklich das Gegenteil gesagt ist, meinen wir stets Funktionen, die in  $m, t$  geschrieben sind.

## § 3. Die willkürlich wählbaren Größen des Problems

Die Frage, welche physikalischen Größen vorgegeben werden können, wenn die Gl. (6) den Vorgang beschreiben, kann an Hand einer Taylorschen Entwicklung beantwortet werden<sup>1)</sup>. Wir denken uns  $u, v, T$  an einer Stelle  $m = m_0, t = t_0$  entwickelt, der Kürze halber setzen wir  $m_0 = 0, t_0 = 0$ . Eine Taylorreihe in zwei Veränderlichen läßt sich übersichtlich in einer Art von Pascalschem Dreieck aufschreiben; die Differentiation  $\partial/\partial m$  bezeichnen wir mit  $m$ ,  $\partial^2/\partial m^2$  mit  $m^2$  usw. Die Bedeutung der eingerahmten Gebiete wird noch angegeben werden. Die Reihen für  $u, v, T$  können wir darstellen durch:

$u$	$v$	$T$
1	1	1
$m \quad t$	$m \quad t$	$m \quad t$
$m^2 \quad m t \quad t^2$	$m^2 \quad m t \quad t^2$	$m^2 \quad m t \quad t^2$
$m^3 \quad m^2 t \quad m t^2 \quad t^3$	$m^3 \quad m^2 t \quad m t^2 \quad t^3$	$m^3 \quad m^2 t \quad m t^2 \quad t^3$
$m^4 \quad m^3 t \quad m^2 t^2 \quad m t^3 \quad t^4$	$m^4 \quad m^3 t \quad m^2 t^2 \quad m t^3 \quad t^4$	$m^4 \quad m^3 t \quad m^2 t^2 \quad m t^3 \quad t^4$
...	...	...

Die Energiegleichung (6c') zeigt, daß  $T_{mm}$  mit allen seinen Differentialquotienten nach  $m$  und  $t$  bestimmt ist durch  $T_m, T_t, T, v_m, v_t, v$  und alle ihre Differentialquotienten nach  $m$  und  $t$ . Das Gebiet, das durch  $T_{mm}$  und alle seine Differentialquotienten in dem Dreieck für  $T$  weggenommen wird, ist durch Striche angedeutet. Im  $T$ -Dreieck bleiben so die ersten zwei Reihen willkürlich, die schräg nach rechts unten laufen. Die erste Reihe bedeutet aber  $T(0, t)$ , d. h.  $T$  bei  $m = 0$  für alle  $t$ , die zweite Reihe bedeutet  $T_m(0, t)$ . Außerdem ist  $v$  mit allen seinen Differentialquotienten zunächst willkürlich, also das ganze  $v$ -Dreieck. Die Bewegungsgleichung (6b) zeigt aber, daß  $v_{mt}$  mit allen seinen Differentialquotienten bestimmt ist durch  $v_m, v_t, v, T_m, T, u_t$  und alle ihre Differentialquotienten. Das durch  $v_{mt}$  weggenommene Gebiet im  $v$ -Dreieck ist wieder durch Striche angedeutet. In diesem Dreieck bleiben jetzt nur mehr die beiden Randreihen willkürlich. Da wir durch die willkürliche Wahl von  $T(0, t)$  und  $T_m(0, t)$  das  $T$ -Dreieck bereits „erledigt“ haben, so bleibt außer den beiden eben genannten  $v$ -Reihen nur noch das  $u$ -Dreieck willkürlich. Die Massenerhaltungsgleichung (6a) verlangt

1) Vgl. K. Bechert, Ann. d. Phys. [5] 39. S. 357. 1941; vgl. dort § 4.

aber, daß  $u_m$  mit allen seinen Differentialquotienten bestimmt sei durch  $v$ , und alle seine Differentialquotienten. Daher bleibt im  $u$ -Dreieck nur die rechte Randreihe willkürlich, die  $u(0, t)$  bedeutet. Im ganzen können wir also vorschreiben, wenn wir jetzt wieder die allgemeinen Werte  $m_0, t_0$  benützen:  $T(m_0, t), T_m(m_0, t), v(m_0, t), v_m(m, t_0), u(m_0, t)$ . In Worten: Für eine beliebige Gasschicht (aber nur für eine) kann für alle Zeiten vorgeschrieben werden: die Temperatur, das spezifische Volumen, die Strömungsgeschwindigkeit, die Änderung der Temperatur beim Fortschreiten zur nächsten Gasschicht, außerdem die Änderung des spezifischen Volumens beim Fortschreiten von Schicht zu Schicht im ganzen Gas für einen beliebigen Zeitpunkt.

Natürlich hätten wir die Gl. (6) auch nach anderen Größen auflösen können und hätten dann fünf andere willkürliche Größen bekommen. Die Wahl der Größen, die willkürlich vorgeschrieben werden können, ist aber durch die Differentialgleichungen in gewisser Weise festgelegt, wie wir gesehen haben und wie ja auch unmittelbar einleuchtet. Eine entsprechende Überlegung kann man für die in  $x, t$  geschriebenen Gleichungen machen. Vorschreibbar sind z. B.  $T(x_0, t), T_x(x_0, t), v(x_0, t), v_x(x, t_0), u(x_0, t)$ .

Wäre  $\lambda = 0$ , das Gas also überhaupt nicht wärmeleitend; so hätte man vier willkürliche Größen, etwa  $T(m, t_0), v(m_0, t), v_m(m, t_0), u(m_0, t)$ . Wäre  $\mu = 0$ , also keine Reibung vorhanden, so wären wieder vier Größen willkürlich, etwa  $T(m_0, t), T_m(m_0, t), v(m_0, t), u(m_0, t)$ . Setzt man  $\lambda$  und  $\mu$  beide Null, so bleiben drei Funktionen willkürlich, z. B.  $T(m, t_0), v(m_0, t), u(m_0, t)$ .

Geht man statt von (6) von der Gl. (9) aus, so erhält man für  $\lambda, \mu \neq 0$  natürlich wieder fünf willkürliche Funktionen, als die man  $K(m_0, t), x(m_0, t), v(m_0, t), v_m(m_0, t), v_{mm}(m, t_0)$  wählen kann.

Die Ergebnisse dieses Paragraphen sind ihrem allgemein-mathematischen Gehalt nach nicht neu; die Überlegung an Hand der Taylorreihe scheint aber besonders durchsichtig.

#### § 4. Folgerungen aus den Ähnlichkeitstransformationen der Gl. (6)

Die Gl. (6) erlauben die Ähnlichkeitstransformation (Streckung):

$$(12) \quad \begin{cases} v \longrightarrow \alpha v; & u \longrightarrow \beta u; & \sqrt{T} \longrightarrow \beta \sqrt{T}; \\ & m \longrightarrow \frac{1}{\beta} m; & t \longrightarrow \frac{\alpha}{\beta^2} t. \end{cases}$$

Statt  $T$  benützen wir die Veränderliche

$$(13) \quad \sqrt{T} = \Theta.$$

Eine Klasse von Lösungen von (6) bekommt man durch die Forderung<sup>1)</sup>:

$$(14) \quad \begin{cases} \alpha v(m, t) = v\left(\frac{m}{\beta}, \frac{\alpha t}{\beta^2}\right); & \beta u(m, t) = u\left(\frac{m}{\beta}, \frac{\alpha t}{\beta^2}\right); \\ & \beta \Theta(m, t) = \Theta\left(\frac{m}{\beta}, \frac{\alpha t}{\beta^2}\right). \end{cases}$$

Durch Differentiation nach  $\beta$  ergibt sich, wenn wir  $v\left(\frac{m}{\beta}, \frac{\alpha t}{\beta^2}\right)$  mit  $v'$  bezeichnen,  $m/\beta$  mit  $m'$  und  $\alpha t/\beta^2$  mit  $t'$ :

$$(15a) \quad \frac{\beta \alpha_\beta}{\alpha} v' = -m' v'_{m'} + t' v'_{t'} \left( \frac{\beta \alpha_\beta}{\alpha} - 2 \right).$$

Auf demselben Weg findet man für  $u$ :

$$(15b) \quad u' = -m' u'_{m'} + t' u'_{t'} \left( \frac{\beta \alpha_\beta}{\alpha} - 2 \right);$$

für  $\Theta$  gilt dieselbe Gleichung wie für  $u$ , weil  $\Theta$  sich nach (14) ebenso transformiert wie  $u$ .

Die Gl. (15) sind auf zwei Weisen erfüllbar: 1. wenn  $\left(\frac{\beta \alpha_\beta}{\alpha}\right)_\beta \neq 0$ , so folgt:

$$v' = t' v'_{t'}; \quad m' v'_{m'} + 2t' v'_{t'} = 0;$$

und:

$$t' u'_{t'} = 0; \quad u' + m' u'_{m'} = 0;$$

für  $\Theta$  gelten dieselben Gleichungen wie für  $u$ .

2. Wenn  $\left(\frac{\beta \alpha_\beta}{\alpha}\right)_\beta = 0$ , so folgt:  $\frac{\beta \alpha_\beta}{\alpha} = \text{const} = l$ ;  $\alpha = \text{const} \cdot \beta^l$ .

Dann ergeben sich für  $v'$ ,  $u'$  die Gleichungen:

$$l v' = -m' v'_{m'} + (l-2)t' v'_{t'}; \quad u' = -m' u'_{m'} + (l-2)t' u'_{t'}.$$

Für  $\Theta$  gilt natürlich wieder dasselbe wie für  $u$ .

Wir untersuchen die zwei Fälle gesondert; die Striche an den Veränderlichen können wir im folgenden weglassen.

Der Fall 1. gibt:  $v = t \cdot f_1(m)$  und  $v = f_2\left(\frac{m^2}{t}\right)$ , daher endgültig:

$$(16a) \quad v = \frac{C_1 t}{m^2};$$

1) Die Methode ist entwickelt in Ann. d. Phys. [5] 39. S. 357. 1941; vgl. dort § 2. Herr Prof. F. Engel, Gießen, hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß schon S. Lie den Gedanken einer Ableitung von Integralen partieller Differentialgleichungen mit Hilfe bekannter Transformationen derselben durchgeführt hat: Ges. Abhandlg., Bd. IV, S. 358ff. Lie verwendet die Theorie der Berührungstransformationen. Für die von mir betrachteten Fälle scheint mir mein Verfahren zur Ableitung der Integrale besonders einfach.

in ähnlicher Weise erhält man für  $u$ :

$$(16b) \quad u = \frac{C_2}{m};$$

dieselbe Form hat  $\Theta$ , daher ist  $CT$  gegeben durch:

$$(16c) \quad CT = \frac{C_3}{m^2}.$$

Die Lösung (16) wäre schon durch reine Dimensionsbetrachtungen zu finden gewesen; wenn wir nämlich verlangen, daß in (12)  $\alpha$  und  $\beta$  willkürlich bleiben und die Darstellungen von  $v, u, T$  durch  $m, t$  bilden, aus denen  $\alpha$  und  $\beta$  bei der Transformation (12) herausfallen, so erhalten wir (16). In der Tat bedeutet der Fall 1., daß keine Beziehung zwischen  $\alpha$  und  $\beta$  bestehen soll.

Die Konstanten  $C_i$  von (16) hängen miteinander zusammen. Einsetzen in die Bewegungsgleichungen (6) zeigt, daß

$$C_2 = -C_1; \quad C_3 = \frac{\mu C_1^2}{C_1 - 2\lambda_1};$$

man erkennt dabei auch, daß in der eigentlichen Bewegungsgleichung (6b) die drei Glieder einzeln Null sind.

Aus  $v, u, T$  können leicht  $p, P, K$  und  $x$  nach der Vorschrift der Gl. (8a, c) berechnet werden. Es ergibt sich als endgültige Form, wenn wir  $C_1$  mit  $c$  bezeichnen:

$$(17) \quad \begin{cases} u = -\frac{c}{m}; & v = \frac{ct}{m^2}; & CT = \frac{\mu c^2}{(c - 2\lambda_1)m^2}; & p = \frac{\mu c}{(c - 2\lambda_1)t}; \\ P = \frac{2\lambda_1 \mu}{(c - 2\lambda_1)t}; & K = -ct \lg m - \frac{2\lambda_1 \mu}{c - 2\lambda_1} t (\lg t - 1); \\ x = -\frac{ct}{m}. \end{cases}$$

Man beachte die in § 2 besprochene stets mögliche Verallgemeinerung der Lösung. Die Umrechnung auf  $x, t$  und die physikalische Deutung dieser und der folgenden Lösungen wird in § 6 gegeben.

Der Fall 2. gibt:

$$(18a) \quad v = m^{-1} \cdot f(m^{1-2}t); \quad u = m^{-1} \cdot g(m^{1-2}t); \quad CT = m^{-2} \cdot h(m^{1-2}t).$$

Die Funktionen  $f, g, h$  sind durch die Bewegungsgleichungen (6) miteinander verknüpft. Wir erhalten mit der Abkürzung:

$$(18b) \quad m^{1-2}t = \sigma$$

und der Bezeichnung:

$$(18c) \quad f' = \frac{df}{d\sigma}$$

aus (6) folgendes System gewöhnlicher Differentialgleichungen:

$$(19a) \quad f' + g - (l-2)g'\sigma = 0;$$

$$(19b) \quad g' - \mu(l-2) \cdot \left(\frac{f'}{f}\sigma\right)' + (l-2)\left(\frac{h\sigma}{f}\right)' = 0;$$

$$(19c) \quad \begin{cases} \frac{h'}{x-1} + \frac{f'}{f}(h - \mu f) \\ - \lambda_1 \left\{ (l-3) \frac{(l-2)h'\sigma - 2h}{f} + (l-2)\sigma \left( \frac{(l-2)h'\sigma - 2h}{f} \right)' \right\} = 0. \end{cases}$$

(19b) kann integriert werden und gibt:

$$(19b') \quad g + (l-2)\frac{a}{f}(h - \mu f) = -c;$$

$c$  ist eine beliebige Konstante;  $l$  ist willkürlich geblieben, wie ja schon aus der Transformationseigenschaft (12) folgt.

Bei der weiteren Behandlung ist zu unterscheiden, ob  $l=2$  ist oder nicht.

I. Wenn  $l=2$ , so folgt aus den Gl. (19) wegen (18a) schließlich als Lösung:

$$(20) \quad \begin{cases} u = -\frac{c}{m}; \quad v = \frac{ct}{m^2}; \quad CT = \frac{\mu c^2}{(c-2\lambda_1)m^2} + \frac{a}{m^2} t^{(1-\kappa)\left(1-\frac{2\lambda_1}{c}\right)}; \\ p = \frac{\mu c}{(c-2\lambda_1)t} + \frac{a}{c} t^{(1-\kappa)\left(1-\frac{2\lambda_1}{c}\right)-1}; \\ P = \frac{2\lambda_1\mu}{(c-2\lambda_1)t} + \frac{a}{c} t^{(1-\kappa)\left(1-\frac{2\lambda_1}{c}\right)-1}; \\ K = \frac{-2\lambda_1\mu}{c-2\lambda_1} t(\lg t - 1) - \frac{at^{(1-\kappa)\left(1-\frac{2\lambda_1}{c}\right)+1}}{(1-\kappa)(c-2\lambda_1)\left((1-\kappa)\left(1-\frac{2\lambda_1}{c}\right)+1\right)} - ct \lg m; \\ x = -\frac{ct}{m}; \end{cases}$$

$a$  und  $c$  sind willkürliche Konstanten, für  $a \rightarrow 0$  geht die Lösung (20) offenbar in (17) über.

II. Wenn  $l \neq 2$ , kann man die Ordnung der Integrationsaufgabe (19) erniedrigen. Zunächst handelt es sich offenbar um vier Integrationen, wenn man (19b') beachtet; man kann ihre Zahl auf drei herunterdrücken. Die Gl. (19) erlauben nämlich die Transformation:

$$(21) \quad f \rightarrow \alpha f; \quad g \rightarrow g; \quad h \rightarrow h; \quad \sigma \rightarrow \alpha \sigma$$

mit beliebigem  $\alpha$ . Daher setzen wir:

$$(22a) \quad f = \sigma \varphi; \quad \sigma = e^s,$$



führen die Abkürzung ein:

$$(22b) \quad \dot{\varphi} = \frac{d\varphi}{ds}$$

(entsprechend für  $g, h$ ) und erhalten:

$$(23a) \quad \varphi + \dot{\varphi} + g - (l-2)g = 0;$$

$$(23b) \quad \frac{g}{l-2} + \frac{h - \mu(\varphi + \dot{\varphi})}{q} = -c;$$

$$(23c) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{h\varphi}{\kappa-1} + (\varphi + \dot{\varphi})(h - \mu(\varphi + \dot{\varphi})) \\ & - \lambda_1 \left\{ 2h - 3(l-2)h + (l-2)^2 \ddot{h} + (l-2) \frac{\dot{\varphi}}{q} (2h - (l-2)h) \right\} = 0. \end{aligned} \right.$$

Jetzt kann die Ordnung um Eins erniedrigt werden, wenn man

$$(24) \quad \dot{\varphi} = r$$

setzt und  $\varphi$  als unabhängige Veränderliche einführt. Dann wird aus (23):

$$(25a) \quad \varphi + r + g - (l-2)r \frac{dq}{d\varphi} = 0;$$

$$(25b) \quad \frac{g}{l-2} + \frac{h - \mu(\varphi + r)}{q} = -c;$$

$$(25c) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{qr}{\kappa-1} \frac{dh}{d\varphi} + (\varphi + r) \left( h - \mu(\varphi + r) \right) \\ & - \lambda_1 \left\{ 2h - 3(l-2)r \frac{dh}{d\varphi} + (l-2)^2 r \frac{d}{d\varphi} \left( r \frac{dh}{d\varphi} \right) \right. \\ & \left. + \frac{(l-2)r}{q} \left( 2h - (l-2)r \frac{dh}{d\varphi} \right) \right\} = 0. \end{aligned} \right.$$

Die allgemeine Lösung von (25) enthält 3 Integrationskonstanten, außerdem  $c$  und  $l$ ; dazu kommen die Integrationskonstante von (24) und die drei in § 2 genannten:  $A, m_0, t_0$ . Zusammen also 9 beliebige Konstanten; zum vollständigen Integral, das 10 Konstanten haben muß, fehlt gerade noch eine.

Wir beschränken uns auf die Untersuchung einfacher Fälle.

1. Wenn  $\dot{\varphi} = 0$ , folgt wegen (22):  $\varphi = a, f = a\sigma$ . Für  $g$  und  $h$  ergibt sich aus (23a, b):

$$g = -a + b \cdot e^{\frac{a}{l-2}}; \quad h = a \left( \mu - c + \frac{a}{l-2} - \frac{b}{l-2} e^{\frac{a}{l-2}} \right);$$

$a, b$  sind zunächst beliebige Konstanten, mit der Einschränkung, daß  $a \neq 0$ , sonst wäre nach (18a)  $v = 0$ . Einsetzen in (23c) gibt die Bedingungen:

$$b(l-2)(\kappa-1)+1=0; \quad a\left(-c+\frac{a}{l-2}\right)=2\lambda_1\left(\mu-c+\frac{a}{l-2}\right);$$

durch eine elementare Rechnung findet man, daß  $b = 0$  auf die Lösung (17) führt. Als neue Lösung ergibt sich aus  $\dot{\varphi} = 0$  nur:

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} u = -\frac{a}{m} + b t^{1-\kappa}; \quad v = \frac{a t}{m^2}; \\ CT = \frac{a^2 u}{(a - 2\lambda_1) m^2} + \frac{a b (\kappa - 1)}{m} t^{1-\kappa}; \\ p = \frac{a \mu}{(a - 2\lambda_1) t} + b(\kappa - 1) m t^{-\kappa}; \\ P = \frac{2\lambda_1 \mu}{(a - 2\lambda_1) t} + b(\kappa - 1) m t^{-\kappa}; \\ K = \frac{-2\lambda_1 \mu}{a - 2\lambda_1} t (\lg t - 1) + \frac{b m t^{2-\kappa}}{2 - \kappa} - a t \lg m; \\ x = \frac{b t^{2-\kappa}}{2 - \kappa} - \frac{a t}{m}; \end{array} \right.$$

$a, b$  sind willkürliche Konstanten, für  $b \rightarrow 0$  erhält man wieder die Lösung (17).

2. Wir versuchen (25) mit dem Ansatz:

$$(27a) \quad r = \frac{\varphi}{(l-2)\alpha}$$

zu integrieren;  $\alpha$  ist eine vorerst unbestimmte Konstante. Mit den Abkürzungen:

$$(27b) \quad 1 + \frac{1}{(l-2)\alpha} = a_1; \quad \frac{\alpha a_1}{(l-2)(1-\alpha)} = a_2$$

folgt aus (25a, b):

$$(28a) \quad g = (l-2)(a_2 \varphi + a \varphi^\alpha); \quad h = (\mu a_1 - c) \varphi - a_2 \varphi^2 - a \varphi^{\alpha-1};$$

$a, a_1, a_2$  sind verfügbare Konstanten;  $\alpha$  ist  $\neq 1$  angenommen,  $\alpha = 1$  besprechen wir noch. Einsetzen von (28a) in (25c) gibt die Bedingung:

$$(28b) \quad \left\{ \begin{array}{l} -a \varphi^{\alpha+2} \left( \frac{\alpha+1}{(\alpha-1)(l-2)\alpha} + a_1 \right) - a_2 \varphi^3 \left( \frac{2}{(\alpha-1)(l-2)\alpha} + a_1 \right) \\ + \varphi^2 \left( \frac{\mu a_1 - c}{(\alpha-1)(l-2)\alpha} + \frac{2a_2 \lambda_1}{\alpha^2} (\alpha-1)^2 - c a_1 \right) \\ + \varphi \lambda_1 \frac{(\mu a_1 - c)}{\alpha} (1-2\alpha) = 0; \end{array} \right.$$

$\varphi$  soll nicht konstant sein, sonst hätten wir den bereits erledigten Fall 1.  $\alpha + 2$  stimmt entweder mit einem der anderen Exponenten von  $\varphi$  in (28b) überein oder nicht. Stimmt es mit einem überein, so ist entweder  $\alpha = 1$  oder  $\alpha = -1$ . Für  $\alpha = 1$  ist (28b) nicht

zuständig.  $\alpha = -1$  gibt zwei Möglichkeiten. Die erste ist  $a_2 = 0$ ,  $a_1 = 0$ ,  $l = 3$ ,  $c = 0$ ; sie bedeutet [beachte (24), (27) und (22)]:

$$g = \frac{a}{q}; \quad h = -a; \quad r = \frac{dq}{ds} = -q; \quad q = \frac{b}{\sigma}; \quad f = b; \quad \sigma = mt.$$

Das gibt die Lösung:

$$(29) \quad \begin{cases} u = \frac{at}{b}; & v = \frac{b}{m^2}; & CT = -\frac{a}{m^2}; & p = -\frac{am}{b} = P; \\ K = \frac{amt^2}{2b} + \frac{b}{2m}; & x = \frac{at^2}{2b} - \frac{b}{2m^2}; \end{cases}$$

$a$  und  $b$  sind willkürlich.

Die andere Möglichkeit zu  $\alpha = -1$  ist ( $\lambda_2 \equiv \lambda_1(x-1)$ ):

$$a_1 = \frac{2}{x+1}; \quad l-2 = \frac{x+1}{x-1}; \quad a_2 = -\frac{x-1}{(x+1)^2}; \quad c = \frac{-2(\mu+4\lambda_2)}{x+1};$$

$$a = -6\lambda_1(\mu+2\lambda_2);$$

sie gibt schließlich mit der Abkürzung:

$$(30a) \quad \mu_1 = \mu + 2\lambda_2$$

das weitere Integral:

$$(30b) \quad \begin{cases} v = \frac{2}{b t^{x+1}}; & u = -\frac{1-x}{(x+1)m^2} - \frac{6\lambda_1\mu_1(x+1)}{(x-1)b} t^{x-1}; \\ CT = \frac{4b\mu_1}{(x+1)m^3} t^{\frac{1-x}{x+1}} + \frac{(x-1)b^2 t^{\frac{2(1-x)}{x+1}}}{(x+1)^2 m^4} + \frac{6\lambda_1\mu_1}{m^2}; \\ p = \frac{4\mu_1}{(x+1)t} + \frac{(x-1)b t^{x+1}}{(x+1)^2 m} + \frac{6\lambda_1\mu_1}{b} m t^{\frac{-2}{x+1}}; \\ P = \frac{2(\mu_1+2\lambda_2)}{(x+1)t} + \frac{(x-1)b t^{x+1}}{(x+1)^2 m} + \frac{6\lambda_1\mu_1}{b} m t^{\frac{-2}{x+1}}; \\ K = \frac{-2(\mu_1+2\lambda_2)}{x+1} t(\lg t - 1) + \frac{b t^{x+1}}{2m} - \frac{3\lambda_1\mu_1}{x(x-1)b} (x+1)^2 m t^{\frac{2x}{x+1}}; \\ x = \frac{2}{-b t^{x+1}} - \frac{3\lambda_1\mu_1(x+1)^2}{x(x-1)b} t^{\frac{2x}{x+1}}; \end{cases}$$

$b$  ist eine beliebige Konstante.

Für  $\alpha = 1$  gilt wegen (25a, b):

$$g = q(a + a_1 \lg q); \quad h = -\frac{q^2}{l-2}(a + a_1 \lg q) + (-c + \mu a_1)q;$$

Einsetzen in (25c) führt aber schließlich auf  $T = 0$ ;  $\alpha = 1$  liefert also keine brauchbaren Lösungen.

Es bleibt noch der Fall zu untersuchen, wo der Exponent  $\alpha + 2$  in (28b) mit keinem der übrigen Exponenten übereinstimmt. Hier erhält man außer der trivialen Lösung, daß alle Zustandsvariablen konstant sind, zwei Integrale. Mit der Abkürzung:

$$(31a) \quad \mu_2 = \mu + \lambda_2$$

wird das erste Integral:

$$(31b) \quad \left\{ \begin{aligned} v &= b t^{\alpha+1}; \quad u = \frac{2b}{\alpha+1} m t^{\alpha+1}; \quad CT = \frac{2(\mu+\mu_2)}{\alpha+1} b t^{\alpha+1} + \frac{(\alpha-1)b^2 m^2 t^{\alpha+1}}{(\alpha+1)^2}; \\ p &= \frac{2(\mu+\mu_2)}{(\alpha+1)t} + \frac{(\alpha-1)b m^2 t^{\alpha+1}}{(\alpha+1)^2}; \quad P = \frac{2\mu_2}{(\alpha+1)t} + \frac{(\alpha-1)b m^2 t^{\alpha+1}}{(\alpha+1)^2}; \\ K &= \frac{b m^2}{2} t^{\alpha+1} - \frac{2\mu_2}{\alpha+1} t (\lg t - 1); \quad x = b m t^{\alpha+1}; \end{aligned} \right.$$

$b$  ist eine willkürliche Konstante.

Das andere Integral lautet:

$$(32) \quad \left\{ \begin{aligned} v &= b m^{-1-\frac{\mu}{\mu_2}} t^{\alpha+1}; \quad u = \frac{-2\mu_2 b m^{\mu_2} t^{\alpha+1}}{\mu(\alpha+1)}; \\ CT &= -\frac{2\mu_2^2 b^2 m^{\mu_2} t^{\alpha+1}}{\mu(\alpha+1)^2 \lambda_1}; \\ p &= \frac{-2\mu_2^2 b m^{\mu_2} t^{\alpha+1}}{\mu(\alpha+1)^2 \lambda_1}; \quad P = \frac{-2\mu_2^2 b m^{\mu_2} t^{\alpha+1}}{\mu(\alpha+1)^2 \lambda_1} - \frac{2\mu}{(\alpha+1)t}; \\ K &= \frac{-\mu_2^2 b m^{\mu_2} t^{\alpha+1}}{\mu \lambda_2} + \frac{2\mu}{\alpha+1} t (\lg t - 1); \quad x = -\frac{\mu_2}{\mu} b m^{\mu_2} t^{\alpha+1}; \end{aligned} \right.$$

$b$  ist wieder willkürlich.

#### § 5. Einige weitere Integrale von (6)

Das Verfahren der Ähnlichkeitstransformationen läßt sich auch auf (9) oder (11) anwenden, gibt aber natürlich keine Integrale, die man nicht schon bei der Anwendung auf (6) bekäme. Der ganze Unterschied des Verfahrens bei der Anwendung auf (9) gegenüber dem in § 4 angewandten besteht darin, daß man an Stelle der 3 Gl. (19) eine einzige gewöhnliche nicht-lineare Differentialgleichung fünfter Ordnung bekommt, die sich allgemein auf eine Gleichung dritter Ordnung erniedrigen läßt. Das entspricht genau (25), denn auch aus (25) könnte man durch Elimination eine Gleichung dritter Ordnung gewinnen.

Entsprechendes gilt für die Anwendung der Ähnlichkeitstransformationen auf die Gl. (11).

Man kann aber noch auf andre Weisen Integrale des Problems finden. Zum Beispiel auf die kindliche Art des Ratens. So ist das Integral von (6):

$$(33a) \quad u = at; \quad v = c; \quad p = -am + b; \quad CT = c(b - am),$$

mit den beliebigen Konstanten  $a, b, c$  zu finden. Durch Rechnung folgt daraus:

$$(33b) \quad K = \frac{cm^2}{2} + (am - b) \frac{t^2}{2}; \quad x = cm + \frac{at^2}{2}; \quad P = p.$$

Auch das Integral von (9):

$$(34a) \quad K = \frac{2\lambda_2}{a} \lg \operatorname{Sin} \left( \frac{bm}{2} \right) + \frac{c}{u^2} e^{-at}$$

mit den beliebigen Konstanten  $a, b, c$  ist noch verhältnismäßig leicht zu erkennen. Es bedeutet:

$$(34b) \quad \begin{cases} u = 0; \quad v = -\frac{b^2 \lambda_2}{2a \operatorname{Sin}^2 \left( \frac{bm}{2} \right)}; \quad CT = \frac{b^2 \lambda_2 c e^{-at}}{2a \operatorname{Sin}^2 \left( \frac{bm}{2} \right)}; \\ p = -c e^{-at} = P; \quad x = \frac{b \lambda_2}{a} \operatorname{Ctg} \left( \frac{bm}{2} \right). \end{cases}$$

Die Gl. (6) zeigen, daß bei diesem Integral ziemlich viele Glieder der Differentialgleichungen einzeln verschwinden; das legt nahe, systematisch nach Lösungen zu suchen, für die bestimmte Glieder von (6) Null sind oder einfache Form haben. Ein Teil dieses Programms wird in den folgenden Paragraphen erledigt.

Es gibt auch Lösungen, bei denen ein adiabatischer Zusammenhang der Form:

$$(35a) \quad p v^* = f(m)$$

besteht, und solche, für die:

$$(35b) \quad P v^* = F(m)$$

gilt; der Gl. (35a) genügt z. B. das Integral (32).

Wir wollen uns jetzt die Frage stellen: für welche ebenen Störungen kann in idealen Gasen mit Reibung und Wärmeleitung die Temperatur räumlich und zeitlich konstant bleiben? Aus (6c') folgt, daß die Wärmeleitung auf solche Vorgänge keinen Einfluß hat; dieselbe Gleichung lehrt, daß entweder  $v_t = 0$  sein oder  $v_t = \frac{CT}{\mu}$ , also konstant sein muß.

Wenn  $v_t = 0$ , so folgt aus (6) schließlich:

$$(36) \quad \begin{cases} v = \frac{a}{m}; & u = -\frac{CT}{a}t; & T = \text{const}; & p = \frac{CT}{a}m = P; \\ K = am(\lg m - 1) - \frac{CT}{2a}mt^2; & x = a \lg m - \frac{CT}{2a}t^2; \end{cases}$$

$a$  ist eine willkürliche Konstante.

Ist  $v_t = \frac{CT}{\mu}$ , so kommt:

$$(37) \quad \begin{cases} v = \frac{CT}{\mu}t + f(m); & u = \frac{CT}{\mu}m; & T = \text{const}; & p = \frac{CT}{\mu}t + f(m); \\ P = 0; & K = \frac{CT}{2\mu}m^2t + \iint f(m)dm dm; & x = \frac{CT}{\mu}mt + \int f(m)dm; \end{cases}$$

$f$  ist eine beliebige Funktion von  $m$ . Wir haben damit eine erste Lösung gefunden, die eine willkürliche Funktion enthält.

(36) und (37) sind die einzigen Lösungen, bei denen  $T$  raumzeitlich konstant bleibt.

Setzt man  $v_t = 0$ , ohne zu verlangen, daß  $T$  konstant sei, so bekommt man weitere Lösungen. Auch aus Gl. (9) können weitere Integrale abgelesen werden; z. B. ist

$$(38) \quad K = f(t) \lg m + g(t)$$

eine Lösung, wenn  $f$  und  $g$  Differentialgleichungen genügen, die leicht aufzustellen sind und deren Integrale in Form von Quadraturen angeschrieben werden können. Physikalisch gibt das Integral (38) aber nichts wesentlich Neues.

#### § 6. Die physikalische Bedeutung der Lösungen von §§ 4 und 5

In §§ 4 und 5 haben wir 10 voneinander verschiedene Lösungen explizit angegeben, nämlich die Integrale (20), (26), (29)–(34), (36), (37); wir numerieren sie mit I–X und untersuchen jetzt ihre physikalische Bedeutung.

I. Wir beginnen mit (20), denn (17) ist nur ein Spezialfall von (20). Einsetzen von (20) in (6) zeigt, daß die Glieder in der Bewegungsgleichung (6b) alle drei einzeln Null sind; es ist:

$$(39a) \quad u_t = 0; \quad \left(\frac{v_m}{v}\right)_t = 0; \quad p_m = 0.$$

Alle übrigen Glieder in den Gl. (6a), (6c') sind von Null verschieden. Der Druck ist also zu fester Zeit im ganzen Gas derselbe; denn  $x$  kommt nur auf dem Weg über  $m$  in den Funktionen vor,  $p$  ist aber von  $m$  unabhängig, ändert sich daher für das ganze Gas in gleicher Weise mit der Zeit. Die Umrechnung der physikalischen Größen auf die Veränderlichen  $x, t$  ist mit Hilfe von  $x = -\frac{ct}{m}$  leicht zu machen und gibt:

$$(39b) \quad \left\{ \begin{aligned} u &= \frac{x}{t}; \quad v = \frac{x^2}{ct}; \quad CT = \frac{\mu x^2}{(c-2\lambda_1)t^2} + \frac{ax^2}{c^2} t^{(1-\kappa)} \left(1 - \frac{2\lambda_1}{c}\right)^{-2}; \\ p &= \frac{\mu c}{(c-2\lambda_1)t} + \frac{a}{c} t^{(1-\kappa)} \left(1 - \frac{2\lambda_1}{c}\right)^{-1}. \end{aligned} \right.$$

Man beachte auch die in § 2 besprochene stets mögliche Verallgemeinerung:

$$u \rightarrow u + A; \quad t \rightarrow t + t_0; \quad x \rightarrow x + A(t + t_0) + x_0.$$

Wir beschränken unsere Betrachtung aber auf die Form (39b), an der schon alles Wesentliche zu erkennen ist.

Die Lösung ist physikalisch nur sinnvoll, wenn  $v, p, T > 0$  sind. Also muß sein:

$$(40a) \quad ct > 0 \quad \text{und} \quad at^{(1-\kappa)} \left(1 - \frac{2\lambda_1}{c}\right) > -\frac{\mu c^2}{c - 2\lambda_1}.$$

Für  $t < 0$  ist die Strömung überall auf  $x = 0$  zu gerichtet, ihre Geschwindigkeit nimmt mit der Zeit immer mehr zu und steigt bei festem  $t$  linear mit  $x$  an.  $x = 0$  ist ein singulärer Punkt, dort ist ständig  $u = 0$ ,  $\rho = \infty$ ,  $T = 0$ . Mit wachsendem  $t$  nimmt  $v$  überall (außerhalb  $x = 0$ ) zu, bis der Zustand bei  $t = 0$  schließlich ganz ausartet in  $v = \infty$ ; zugleich wird  $u = \infty$ . Für geeignete  $a$ - und  $c$ -Werte und ein bestimmtes  $t < 0$  ist sogar überall  $T = 0$ ,  $p = 0$  möglich. Ausführlichere Diskussion ist wohl unnötig. Jedenfalls zeigt die Lösung, daß in den Gl. (6) trotz Beachtung von Reibung und Wärmeleitung physikalisch unmögliche Lösungen enthalten sind. Das ist auch nicht verwunderlich, denn die Zustandsgleichung  $p v = CT$  gilt nur in einem gewissen Spielraum der Veränderlichen, die Größen  $\lambda, \mu$  sind auch nicht allgemein konstant, und  $p, v, T$  sind nicht für beliebige Verdünnungen sinnvolle Begriffe.

Für  $t > 0$  ist die Strömung überall von  $x = 0$  weggerichtet, ihre Geschwindigkeit nimmt mit der Zeit ständig ab, mit  $x$  aber linear zu. Die Dichte nimmt mit  $x$  quadratisch ab, bei festem  $x$  aber im Lauf der Zeit linear zu.

Stoßwellen gibt es bei dieser Lösung nicht, denn  $\rho_t, p_t$ , auch  $u_t, v_t, T_t$  (bei festem  $x$ ) und auch die Differentialquotienten nach  $x$  werden nur für  $t = 0$  oder  $\infty$  oder für  $x = 0$  oder  $\infty$  beliebig groß.

Setzt man  $\lambda = 0$ ,  $\mu = 0$ , so erhält man allgemein aus (6) einen adiabatischen Zusammenhang<sup>1)</sup> der Form:

$$(40b) \quad p v^\kappa = f(m);$$

1) Vgl. dazu K. Bechert, Ann. d. Phys. [5] 39. S. 370. 1941. Gl. (34a).



in unserem Fall ist — wenn wir  $\lambda, \mu$  Null setzen — nach den Gl. (20)  $f(m) = ac^{\kappa-1} m^{-2\kappa}$ . Durch Umrechnung auf  $x, t$  ergibt sich:

$$(40b') \quad p v^{\kappa} = \left(\frac{x}{t}\right)^{2\kappa} \cdot ac^{\kappa-1} \cdot (-)^{-2\kappa}.$$

Der Vorgang ist also adiabatisch in dem allgemeinen Sinn, daß für eine bestimmte Gasschicht  $p v^{\kappa}$  während der ganzen Bewegung unverändert bleibt; für jede Gasschicht hat das Produkt  $p v^{\kappa}$  aber einen anderen Wert. Die (auf  $\lambda, \mu = 0$  spezialisierte) Lösung (39b) ist also in diesem Punkt allgemeiner als die sonst in der Literatur betrachteten Lösungen, bei denen  $\lambda = 0, \mu = 0$  gelten soll.

II. Für das Integral (26) verschwindet in den Differentialgleichungen (6) nur das Reibungsglied in der Gl. (6b), der eigentlichen Bewegungsgleichung; das Reibungsglied in der Energiegleichung ist wie alle anderen Glieder der Gl. (6) nicht identisch Null. Umrechnung auf  $x, t$  gibt:

$$(41a) \quad \begin{cases} u = \frac{-b(\kappa-1)}{(2-\kappa)t^{\kappa-1}} + \frac{x}{t}; & v = \frac{t}{a} \left( \frac{b}{(2-\kappa)t^{\kappa-1}} - \frac{x}{t} \right)^2; \\ CT = \left( \frac{b}{(2-\kappa)t^{\kappa-1}} - \frac{x}{t} \right) \left[ \frac{b}{t^{\kappa-1}} \left( \frac{\mu}{(a-2\lambda_1)(2-\kappa)} + \kappa - 1 \right) - \frac{\mu}{a-2\lambda_1} \cdot \frac{x}{t} \right]; \\ p = \frac{a\mu}{(a-2\lambda_1)t} + \frac{ab(\kappa-1)}{\frac{2-\kappa}{2} - xt^{\kappa-1}}. \end{cases}$$

Der Punkt  $t = 0$  ist wieder singulär. Diesmal gibt es aber eine Art Stoßwelle.  $u_t, u_x, v_t, v_x$  werden zwar nur für  $t = 0$  unendlich, aber  $p_t, p_x, \varrho_t, \varrho_x$  außerdem noch bei

$$(41b) \quad x = \frac{b t^{2-\kappa}}{2-\kappa};$$

diese Stelle wandert von  $t = 0, x = 0$  aus mit der zeitlich abnehmenden Geschwindigkeit (es ist  $1 < \kappa < 2$ ):

$$(41c) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{b}{t^{\kappa-1}}$$

nach negativen oder positiven  $x$ , je nach dem Vorzeichen von  $b$ . An der Stelle (41b) ist ständig  $p = \infty, \varrho = \infty, T = 0$ ;  $u$  ist dort gleich  $b/t^{\kappa-1}$ , also gleich der Wandergeschwindigkeit (41c) dieser Stelle selbst.

Wenn die Lösung (41a) auch nicht als ausreichende Beschreibung einer wirklichen Stoßwelle angesehen werden kann, so ist sie doch lehrreich. Die bisher untersuchten Stoßwellenlösungen für Gase ohne Reibung und Wärmeleitung hatten nämlich die Eigenschaft, daß sie „umkippten“, das soll heißen, daß sie vom Zeitpunkt des Auftretens

der Stoßwelle ( $t = t_1$ ) an mehrdeutige Funktionen von  $x$  wurden<sup>1)</sup>. Die Funktionen (41a) kippen nicht um, was man schon daran erkennen kann, daß es für beliebiges  $t$  nur eine einzige Stelle  $x$  gibt, an der die Differentialquotienten  $p_t$ ,  $p_x$ ,  $q_t$ ,  $q_x$  unendlich werden; bei den mehrdeutig werdenden Lösungen muß es aus Stetigkeitsgründen mindestens zwei Unendlichkeitsstellen der Differentialquotienten geben, sobald  $t > t_1$  geworden ist; vgl. Abb. 1, in der die zeitliche Entwicklung einer Lösung schematisch angegeben ist, für die  $\lambda = 0$ ,  $\mu = 0$ ,  $p v^* = \text{const}$  gilt.

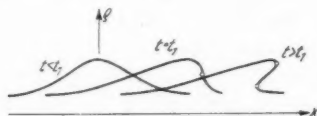


Abb. 1. Zeitliche Veränderung einer Lösung der Gl. (6), mit  $\lambda = 0$ ,  $\mu = 0$ ,  $p v^* = \text{const}$ ; für  $t = t_1$  tritt die Stoßwelle auf. Die Stellen unendlich steilen Anstiegs sind durch Kreise bezeichnet

Auch für  $\lambda = 0$ ,  $\mu = 0$  kippen die Funktionen (41a) nicht um; in der Tat ist (26), (41a) insofern allgemeiner als die in den früheren Arbeiten untersuchten Lösungen (von deren Verhalten Abb. 1 berichtet), als sich für  $\lambda = 0$ ,  $\mu = 0$  die Adiabatangleichung (40b) mit nicht-konstantem  $f(m)$  ergibt; es ist jetzt:

$$(41d) \quad p v^* = \frac{a^* b (x-1)}{m^{2\kappa-1}} = \frac{b (x-1)}{a^{\kappa-1}} \left( \frac{b}{(2-x)t^{\kappa-1}} - \frac{x}{t} \right)^{2\kappa-1}.$$

Allerdings ist die Stoßwelle bei unserer Lösung (41a) ständig vorhanden, sie entsteht nicht erst.

III. Für das Integral (29) verschwinden beide Glieder in (6a), das Reibungsglied in (6b) und alle Glieder in (6c). Daraus folgt, daß Reibung und Wärmeleitung auf das Verhalten dieser Lösung keinen Einfluß haben; in der Tat kommen  $\lambda$ ,  $\mu$  in (29) nicht vor. Wir haben es also mit einer Lösung zu tun, bei der stets, auch für  $\lambda, \mu \neq 0$ ,  $p v^* = f(m)$  ist. Umrechnung auf  $x, t$  gibt:

$$(42) \quad \begin{cases} u = \frac{at}{b}; & v = \pm b \left( \frac{2}{b} \left( \frac{at^2}{2b} - x \right) \right)^{1/2}; & CT = -\frac{2a}{b} \left( \frac{at^2}{2b} - x \right); \\ p = \mp \frac{a}{\sqrt{2b \left( \frac{at^2}{2b} - x \right)}}. \end{cases}$$

Wir können uns auf die Vorzeichenwahl  $b > 0$  beschränken, dann ist überall das obere Vorzeichen zu nehmen und  $a$  ist notwendig  $< 0$ .

1) K. Bechert, Ann. d. Phys. [5] 37. S. 98. 1940.

Außerdem muß  $x < \frac{at^2}{2b}$  sein;  $x$  ist also immer  $< 0$ . Die Grenze des physikalisch realisierbaren Gebiets liegt bei  $x = \frac{at^2}{2b}$ ; sie wandert von  $x = -\infty$  (für  $t = -\infty$ ) bis  $x = 0$ , das für  $t = 0$  erreicht wird, und läuft dann wieder nach  $x = -\infty$  zurück ( $t = +\infty$ ). Die Wandergeschwindigkeit dieser Grenze ist  $\frac{dx}{dt} = \frac{at}{b}$ , also in jedem Augenblick gleich der Strömungsgeschwindigkeit  $u$  des Gases, die übrigens bei festem  $t$  für alle  $x$  gleich groß ist. An der Grenze ist  $\rho = \infty$ ,  $p = \infty$ ,  $T = 0$ ; an ihr (und nur an ihr) werden  $\rho_t$ ,  $\rho_x$ ,  $p_t$ ,  $p_x$  für beliebiges  $t$  unendlich, die übrigen Differentialquotienten werden für endliches  $x$ ,  $t$  nirgends unendlich.

Für  $t > 0$  schieben sich die Kurven  $\rho$ ,  $p$ ,  $T$  von  $x = 0$  aus statt nach links mit der Geschwindigkeit  $u$ , im Zeitbereich  $t < 0$  kamen sie ebenso unveränderlich von links her auf  $x = 0$  zu. Die Betrachtungen von § 3 zeigen, wie eine solche Gasbewegung (angenähert) realisiert werden könnte, nämlich etwa durch Vorgeben von  $T$ ,  $\rho$ ,  $u$ ,  $T_x$  an einer bestimmten Stelle  $x_0$  für alle  $t$ , und von  $v_x$  zu bestimmter Zeit  $t_0$  für alle  $x$ . Bei unserer Lösung muß dies Vorgeben gemäß den Gl. (42) geschehen. Selbstverständlich gelten an der Grenze  $x = \frac{at^2}{2b}$  die Gl. (6) nicht mehr, so daß die Lösung dort unbrauchbar wird und das physikalische Verhalten dort anders sein wird, als (42) angibt.

IV. Für die Lösung (30b) verschwindet nur das Reibungsglied in (6b), alle andern Glieder sind nicht identisch Null. Es gilt:

$$m^2 = -\frac{b}{2} t^{\frac{2}{\kappa+1}} \cdot \frac{1}{x + \frac{3\lambda_1 \mu_1 (\kappa+1)^2}{\kappa(\kappa-1)b} t^{\frac{2\kappa}{\kappa+1}}};$$

man sieht, daß  $m = \infty$  wird für

$$x = -\frac{3\lambda_1 \mu_1 (\kappa+1)^2}{\kappa(\kappa-1)b} t^{\frac{2\kappa}{\kappa+1}};$$

dort ist nach (30b)  $v = 0$ ,  $T = 0$ ,  $p = \infty$ . Dieser Grenzzustand wandert mit der Geschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{6\lambda_1 \mu_1 (\kappa+1)}{(\kappa-1)b} t^{\frac{\kappa-1}{\kappa+1}},$$

die gleich der Strömungsgeschwindigkeit  $u$  im Grenzzustand ist; diese Übereinstimmung folgt außer aus (30b) auch daraus, daß  $u$  seiner Definition nach die Geschwindigkeit eines festen  $m$ -Wertes bedeutet; da an der Grenze  $m = \infty$  bleibt, so ist die Wandergeschwindigkeit dieses  $m$ -Wertes gleich der zugehörigen Strömungsgeschwindigkeit.

Die Wanderrichtung der Grenze hängt vom Vorzeichen von  $b$  ab. An der Grenze werden  $\varrho_t$ ,  $\varrho_x$ ,  $p_t$ ,  $p_x$  unendlich, sie ist wieder eine Art Stoßwelle.

V. Das Integral (31b) bringt wieder das Reibungsglied in (6b) zum Verschwinden, alle anderen Glieder sind nicht identisch Null. Nach Umrechnung auf  $x, t$  hat man:

$$(43) \quad \begin{cases} u = \frac{2x}{(x+1)t}; & v = bt^{\frac{2}{x+1}}; & CT = \frac{2(\mu + \mu_2)}{x+1} bt^{\frac{1-x}{x+1}} + \frac{(x-1)x^2}{(x+1)^2 t^2}; \\ & p = \frac{2(\mu + \mu_2)}{(x+1)t} + \frac{(x-1)x^2}{(x+1)^2 b} t^{\frac{-2(x+2)}{x+1}}. \end{cases}$$

$t=0$  ist ein singulärer Punkt, dann ist überall  $v=0$ ,  $T=\infty$ ,  $p=\infty$  und überall, außer bei  $x=0$ , auch  $u$  unendlich groß. Für  $t>0$  ist die Strömung überall von  $x=0$  fortgerichtet und steigt linear mit  $x$  an; das Verhalten ist ähnlich dem, das die Lösung I beschreibt. Stoßwellen gibt es nicht.

VI. Das Integral (32) ist physikalisch unbrauchbar, weil es  $T<0$  gibt.

VII. Das Integral (33) bringt alle Glieder in (6a) und (6c) und das Reibungsglied in (6b) zum Verschwinden; Reibung und Wärmeleitung spielen daher keine Rolle für das Verhalten,  $\lambda$ ,  $\mu$  kommen auch wirklich in (33) nicht vor. Dem entspricht es, daß wieder eine Beziehung der Form  $pv^\kappa = f(m)$  besteht. In  $x$  und  $t$  geschrieben lautet die Lösung:

$$(44) \quad u = at; \quad v = c; \quad CT = cb - a \left( x - \frac{at^2}{2} \right); \quad p = b - \frac{a}{c} \left( x - \frac{at^2}{2} \right);$$

$c$  muß also  $>0$  sein; da auch  $p \geq 0$  zu fordern ist, folgt:

$$ax \leq bc + \frac{a^2 t^2}{2}.$$

Die Grenze  $p=0$  wandert mit der Geschwindigkeit  $\frac{dx}{dt} = at = u$ ; an ihr ist zugleich  $T=0$ . Stoßwellen gibt es nicht, denn  $p_t$ ,  $\varrho_t$  (übrigens auch  $p_x$ ,  $\varrho_x$ ) werden für endliches  $t$  nirgends unendlich. Druck und Temperatur sind bei festem  $t$  lineare Funktionen von  $x$ .

VIII. Für das Integral (34) verschwinden alle Glieder in (6a) und (6b) und die Glieder mit  $v_t$ , daher auch das Reibungsglied in (6c); die Reibung spielt also für den Vorgang keine Rolle. Umrechnung auf  $x, t$  gibt:

$$(45) \quad \begin{cases} u = 0; & v = -\frac{a}{2\lambda_2} \left( x^2 - \left( \frac{\lambda_2 b}{a} \right)^2 \right); & p = -ce^{-at}; \\ CT = \frac{ace^{-at}}{2\lambda_2} \left( x^2 - \left( \frac{\lambda_2 b}{a} \right)^2 \right); \end{cases}$$

$c$  ist notwendig  $< 0$ ,  $b$  kann reell oder rein imaginär sein; ist  $b$  rein imaginär, so muß  $a < 0$  sein, damit  $v$  und  $T > 0$  werden. Die Dichte hat dann ein Maximum bei  $x = 0$  und sinkt nach außen gegen Null ab, sie ist zeitunabhängig; die Temperatur nimmt nach außen parabolisch zu, und mit der Zeit exponentiell. Es strömt also ständig Wärme von außen nach innen, Druck und Temperatur steigen mit der Zeit stark an.

IX. Die Lösung (36) bringt alle Glieder in (6a) und (6c') zum Verschwinden und das Reibungsglied in (6b); Reibung und Wärmeleitung spielen hier für die Bewegung keine Rolle. In  $x$  und  $t$  gilt:

$$(46) \quad u = -\frac{CT}{a}t; \quad p = \frac{CT}{a} \exp\left[\frac{x}{a} + \frac{CT}{2a^2}t^2\right]; \quad v = \frac{CT}{p}; \quad T = \text{const.}$$

$a$  ist notwendig  $> 0$ . Für große positive  $x$  ist der Druck sehr hoch; wenn  $t < 0$ , strömt das Gas von negativen  $x$  her, der Druck nimmt mit wachsendem  $t$  ab gegen  $t = 0$  zu. Für  $t > 0$  strömt das Gas von positiven  $x$  her, der Druck steigt überall stark an. Es gilt wieder  $pv^\gamma = F(m)$ . Stoßwellen gibt es nicht.

X. Für das Integral (37) verschwindet das erste und das letzte Glied in (6c') und das erste in (6b); dies ist also die erste Lösung, für welche das Reibungsglied in (6b) nicht verschwindet; auch das Reibungsglied in (6c') ist übrigens nicht Null. Die Wärmeleitung spielt für den Vorgang keine Rolle. In  $x, t$  wird das Integral:

$$(47) \quad \begin{cases} v = \frac{CT}{\mu}t + \frac{d(x-ut)}{dh(x-ut)}; & u = \frac{CT}{\mu}h(x-ut); & T = \text{const}; \\ p = \frac{CT}{\mu}t + \frac{CT}{dh(x-ut)}; \end{cases}$$

$h$  ist eine willkürliche Funktion des Arguments  $x - ut$  und hängt mit der in (37) vorkommenden willkürlichen Funktion  $f(m)$  zusammen gemäß:

$$(47a) \quad \int f(m) dm \equiv h^{-1}(m),$$

wobei  $h^{-1}$  die Umkehrfunktion zu  $h$  bedeutet. Das physikalische Verhalten von (47) wird in § 10 untersucht, (37) und damit (47) ist ein Spezialfall der dort beschriebenen Lösung (58), (62).

### § 7. Stationäre Zustände

Wir unterscheiden zwei Arten von stationären Bewegungen  
1. Vorgänge, bei denen der physikalische Zustand in jeder Gas-schicht zeitlich unverändert bleibt; für solche Vorgänge verschwinden die partiellen Differentialquotienten nach  $t$  in den in  $m$  und  $t$  geschriebenen Differentialgleichungen (6); 2. Vorgänge, bei denen sich

der physikalische Zustand an einer festen Raumstelle  $x$  im Lauf der Zeit nicht ändert; für solche Vorgänge verschwinden in den in  $x$  und  $t$  geschriebenen Differentialgleichungen (1) die partiellen Differentialquotienten  $\frac{\partial}{\partial t}$ .

Für die Vorgänge der ersten Art folgt aus (6):

$$(48a) \quad \begin{cases} v = ae^{bm}; & u = 0; & CT = ace^{bm}; & p = c = P; \\ x = \frac{a}{b} e^{bm}; & K = -\frac{ct^2}{2} + \frac{a}{b^2} e^{bm}; \end{cases}$$

$a, b, c$  sind beliebige Konstanten. Das Integral (48a) macht alle Glieder in allen Gl. (6) einzeln zu Null. Reibung und Wärmeleitung spielen für den Vorgang gar keine Rolle. Umrechnung auf  $x, t$  gibt:

$$(48b) \quad v = bx; \quad u = 0; \quad CT = b cx; \quad p = c;$$

die Substitution (9a—b') ist hier, wie bei jeder Lösung möglich. In diesem Sinn verstanden ist (48) die einzige Lösung, welche bei wirkender Reibung und Wärmeleitung stationären physikalischen Zustand in den einzelnen Gasschichten liefert. Es gilt:

$$pv^x = f(m) = c(bx)^x,$$

für jede Gasschicht hat die „Adiabatkonstante“  $f(m)$  einen anderen Wert.

Physikalisch interessanter sind die Vorgänge der zweiten Art. Nach einer einfachen Rechnung folgt aus (1):

$$(49a) \quad \rho u = A; \quad p = B - Au + \mu u_x;$$

$$(49b) \quad xBu - \frac{Au^2}{2}(x+1) + \mu uu_x - \frac{\lambda_2}{A}(Bu_x - 2Auu_x + \mu(uu_x)_x) = D;$$

$A, B, D$  sind willkürliche Konstante,  $\lambda_2$  ist in (8d) erklärt. Wenn (49b) integriert ist, können  $p, v$  und damit auch  $T$  aus (49a) berechnet werden. Die Gl. (49) sind von R. Becker bei der Behandlung stationärer Stoßwellen untersucht worden (Ztschr. f. Phys. 8. 334. 1922).

(49b) läßt sich auf eine Differentialgleichung erster Ordnung zurückführen. Man setze

$$(50a) \quad u^2 = w; \quad w_x = U$$

und führe  $U$  als abhängige,  $w$  als unabhängige Veränderliche ein; dann wird aus (49b):

$$(50b) \quad 2xB\sqrt{w} - Aw(x+1) + \mu U - \frac{\lambda_2}{A}\left(\frac{BU}{\sqrt{w}} - 2AU + \mu U \frac{dU}{dw}\right) = 2D.$$

Wenn  $\lambda = 0$  oder  $\mu = 0$ , kann  $x$  als Funktion von  $u$  durch elementare Integration aus (50) berechnet werden. Es wird für  $\lambda = 0$ :

$$(51) \quad \left\{ \begin{aligned} \exp\left(\frac{(x+x_0)}{\mu} A(x+1)\right) &= (2D - 2\kappa B u + A(x+1)u^2) \\ &\cdot \left[ \frac{A(x+1)u - \kappa B - \sqrt{\kappa^2 B^2 - 2DA(x+1)}}{A(x+1)u - \kappa B + \sqrt{\kappa^2 B^2 - 2DA(x+1)}} \right]^{\frac{\kappa B}{\sqrt{\kappa^2 B^2 - 2DA(x+1)}}}; \end{aligned} \right.$$

$x_0$  ist eine willkürliche Konstante. Zu jedem fest gewählten  $u$  kann man demnach  $x$ ,  $q$ ,  $p$  und damit auch  $T$  angeben; es ist nämlich

$$u_x = \frac{1}{\frac{dx}{du}} \text{ aus (51) berechenbar.}$$

Für  $\mu = 0$  erhält man:

$$(52) \quad \left\{ \begin{aligned} \exp\left(\frac{(x+x_0)}{2\lambda_2} A(x+1)\right) &= (2D - 2\kappa B u + A(x+1)u^2) \\ &\cdot \left[ \frac{A(x+1)u - \kappa B - \sqrt{\kappa^2 B^2 - 2DA(x+1)}}{A(x+1)u - \kappa B + \sqrt{\kappa^2 B^2 - 2DA(x+1)}} \right]^{\frac{(\kappa-1)B}{\sqrt{\kappa^2 B^2 - 2DA(x+1)}}}; \end{aligned} \right.$$

auch hier kann die Lösung punktweise konstruiert werden.

#### § 8. Allgemeines über Bewegungen, auf welche die Reibung oder die Wärmeleitung oder beide keinen Einfluß haben

Wir untersuchen jetzt Vorgänge, die so verlaufen, daß Reibung oder Wärmeleitung oder beide keine Rolle spielen. Wir setzen ausdrücklich  $\lambda$  und  $\mu$  als *von Null verschieden* voraus.

I. Wenn die Reibung keine Rolle spielen soll, dann müssen in (6) die Glieder identisch Null sein, die  $\mu$  als Faktor haben. Dafür ist notwendig und hinreichend, daß

$$(53) \quad v_t = 0$$

ist. Aus (6a, b) folgt dann:

$$(53a) \quad v = f(m); \quad u = g(t); \quad p = -mg_t + h(t) = P; \quad CT = f(m)(h(t) - mg_t).$$

Einsetzen in (6c) gibt die Bedingung:

$$(53b) \quad f(h_t - mg_{tt}) = \lambda_2 \left[ \frac{(h - mg_t)f_m}{f} \right]_m.$$

Wenn  $g_t \neq 0$  ist, erhält man *entweder*:

$$(53c) \quad g = -\frac{3\lambda_2}{2a} b t^2; \quad f = \frac{a}{m^3}; \quad h = b;$$

d. h. die Lösung:

$$(53d) \quad \left\{ \begin{aligned} u &= -\frac{3\lambda_2 b t^2}{2a}; \quad v = \frac{a}{m^3}; \quad p = b \left( 1 + \frac{3\lambda_2}{a} m t \right) = P; \\ CT &= p v; \quad x = -\frac{a}{2m^2} - \frac{\lambda_2 b t^3}{2a}; \end{aligned} \right.$$



oder, wenn man beachtet, daß die Transformationen  $m \rightarrow m + m_0$ ,  $t \rightarrow t + t_0$  und (9b) immer möglich sind:

$$(53e) \quad g = B e^{-\lambda_2 b t}; \quad h = 0;$$

und als Differentialgleichung für  $f$ :

$$(53f) \quad \frac{f_m}{f^2} + \frac{m}{f} \left( \frac{f_m}{f} \right)_m + b m = 0;$$

Integration gibt hier schließlich als Lösung mit den willkürlichen Konstanten  $a, b, c, B$ :

$$(54) \quad \begin{cases} u = B e^{-\lambda_2 b t}; & v = \frac{4}{c^2} \cdot \frac{m^{-2(a+1)}}{\left(1 + \frac{b}{2a^2 c^2} m^{-2a}\right)^2}; \\ p = \lambda_2 B b m e^{-\lambda_2 b t} = P; & C T = p v; \quad x = \int v dm - \frac{B}{\lambda_2 b} e^{-\lambda_2 b t}; \end{cases}$$

die Diskussion dieser beiden und der folgenden Lösungen (bis § 9 einschließlich) wird in § 10 gegeben.

Wenn  $g_t = 0$  ist, erhält man als Lösungen entweder (48) oder (34). Die vier Integrale (34), (48), (53d) und (54) beschreiben daher die einzigen ebenen Vorgänge in idealen Gasen, auf welche die Reibung keinen Einfluß hat.

II. Wenn die Wärmeleitung keinen Einfluß haben soll, so muß nach (6c) gelten:

$$(55) \quad C T_m = v \cdot F(t); \quad \frac{C T_t}{x-1} + P v_t = 0.$$

In den Integralen (36) und (37) haben wir spezielle Lösungen angegeben, bei denen (55) erfüllt ist; das allgemeine Integral von (6) unter der Nebenbedingung (55) dürfte nicht leicht aufzustellen sein.

III. Wenn Reibung und Wärmeleitung für den Vorgang ohne Bedeutung sein sollen, so müssen die unter I. gefundenen Integrale noch die Bedingung (55) erfüllen. Wegen (53) ist  $v_t = 0$ , also muß auch  $T_t = 0$  und  $F(t)$  eine Konstante sein. Aus  $C T = p v$  folgt weiter  $p_t = 0$ ; d. h.:  $p, v, T$  sind für jede Gasschicht zeitlich unveränderlich. — Für das Integral (54) erhält man aus  $p_t = 0$  die Bedingung:  $B b^2 = 0$  und weiter  $b = 0$ ,  $B b \neq 0$ , damit nicht  $p$  Null wird. Damit nun  $u$  nicht  $\infty$  wird, hat man zu  $u$  die Konstante  $-B$  zu addieren, was bei jeder Lösung möglich ist (vgl. § 2); Grenzübergang zu  $b = 0$  gibt dann aus (54):

$$(56) \quad \begin{cases} u = \alpha t; & v = \beta m^r; & p = -\alpha m = P; & C T = -\alpha \beta m^{r+1}; \\ x = \frac{\beta m^{r+1}}{r+1} + \frac{\alpha t^2}{2}. \end{cases}$$

$CT_m = v \cdot \text{const}$  ist damit auch erfüllt. (29), (33) und (36) sind Spezialfälle dieses Integrals. Zwingt man der Lösung (53d) die Bedingung (55) auf, so entsteht ebenfalls der Typ (56), mit  $\gamma = -3$ .

Für das Integral (48) ist die Bedingung (55) von selbst erfüllt, wie ja schon daraus folgt, daß in (48) die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  nicht vorkommt. Für das Integral (34) ist (55) nicht erfüllbar.

Wir haben also das Ergebnis: *die einzigen ebenen Vorgänge in idealen Gasen, auf welche Reibung und Wärmeleitung (dauernd) keinen Einfluß haben, werden durch (56) und (48) beschrieben.*

#### § 9. Spezielle Vorgänge, bei denen die Wärmeleitung vernachlässigt werden kann

Wir nehmen an, die Wärmeleitung sei für die Vorgänge, die wir jetzt untersuchen wollen, ohne Bedeutung. Das wird dann der Fall sein, wenn das letzte Glied in (6c') klein ist verglichen mit den anderen Gliedern dieser Gleichung. Formal kann diese Bedingung durch Nullsetzen von  $\lambda$  erfüllt werden; an den so gefundenen Lösungen wäre dann natürlich immer erst zu prüfen, ob die gemachte Vernachlässigung erlaubt ist, bevor man sie auf wirkliche Vorgänge anwendet.

Die in den vorigen §§ angegebenen Integrale sind strenge Lösungen der unverkürzten Gleichungen (6) bei beliebigen Werten von  $\lambda$  und  $\mu$ ; jetzt aber suchen wir Integrale von (6) für  $\lambda = 0$ .

Recht allgemeine Lösungen bekommt man durch den Ansatz, daß  $P$  Null sei:

$$(57a) \quad P = 0.$$

Dann folgt aus (11b), daß

$$(57b) \quad v_{tt} = 0$$

sein muß, und damit ist auch (11a) schon erfüllt. So folgt:

$$(57c) \quad v = tf_m + g_m;$$

dabei sind  $f, g$  willkürliche Funktionen von  $m$  allein. Wegen  $P = -K_m$  und  $v = K_{mm}$  wird schließlich:

$$(58) \quad \begin{cases} u = f(m); & v = tf_m + g_m; & CT = \mu f_m; & p = \frac{\mu f_m}{tf_m + g_m}; \\ P = 0; & K = t \int f(m) dm + \int g(m) dm; & x = tf(m) + g(m). \end{cases}$$

Soll diese Lösung den Gl. (6) hinreichend genau genügen, so muß  $\lambda_1 \left( \frac{CT_m}{v} \right)_m \ll p v_t$  sein, was eine Bedingung für  $f$  und  $g$  bedeutet, deren Erfülltsein im Einzelfall zu prüfen ist.

Soll (58) eine strenge Lösung von (6) sein — also für beliebiges  $\lambda$  richtig sein —, so entsteht entweder:

$$(58a) \quad u = a e^{b m}; \quad v = a b t e^{b m}; \quad C T = \mu a b e^{b m}; \quad x = a t e^{b m}; \quad p = \frac{\mu}{t}; \quad P = 0;$$

oder die Lösung (37).

Aus dem Ansatz  $v_{tt} = 0$  erhalten wir zwei weitere Lösungen mit willkürlichen Funktionen (für  $\lambda = 0$ ). Nach einer elementaren Rechnung folgen aus (11) die Integrale:

$$(59a) \quad \begin{cases} P = a m t^{-\kappa}; & v = t F_m(m); & K = t \int F(m) dm - \frac{a m t^{2-\kappa}}{(1-\kappa)(2-\kappa)}; \\ x = t F(m) - \frac{a t^{2-\kappa}}{(1-\kappa)(2-\kappa)}; \\ u = F(m) - \frac{a t^{1-\kappa}}{1-\kappa}; & C T = F_m(m)(\mu + a m t^{1-\kappa}); \\ p = \frac{\mu}{t} + a m t^{-\kappa}; \end{cases}$$

und:

$$(59b) \quad \begin{cases} P = a m = p; & v = F_m(m); & K = \int F(m) dm - \frac{a m t^2}{2}; \\ x = F(m) - \frac{a t^2}{2}; & u = -a t; & C T = a m F_m(m); \end{cases}$$

$a$  ist eine willkürliche Konstante,  $F$  eine willkürliche Funktion von  $m$ . Zu beachten ist, daß in (59a) wegen der in § 2 besprochenen Transformationsmöglichkeit  $m \rightarrow m + m_0$ ,  $t \rightarrow t + t_0$  z. B. auch der Lösungstyp enthalten ist:

$$(59c) \quad P = b t^{-\kappa}; \quad v = t F_m(m);$$

man braucht ja nur  $a$  so gegen Null gehen zu lassen, daß  $a m_0$  endlich bleibt, dann entsteht der Typ (59c). Entsprechende Überlegungen lassen sich übrigens für alle Lösungen von (6) anstellen.

Alle Integrale, für welche  $\lambda = 0$  und  $v_{tt} = 0$  ist, erfüllen gemäß (11a) die Beziehung:

$$(60) \quad P v^{\kappa} = G(m),$$

also eine adiabatische Beziehung zwischen  $P$  und dem spezifischen Volumen, mit einer von Schicht zu Schicht verschiedenen „Adiabatenkonstanten“  $G(m)$ ; die Richtigkeit von (60) bestätigt man leicht an den Formeln (58) und (59a—c).

Aus (59a, b) können die für  $\lambda \neq 0$  gültigen strengen Lösungen ohne Schwierigkeit abgeleitet werden; man hat dazu die Forderung

$$\frac{C T_m}{v} = H(t) \text{ zu erfüllen.}$$

§ 10. Die physikalische Bedeutung der in § 8 und 9 angegebenen Lösungen

I. Für die Integrale (53 d) und (54) verschwinden in (6) außer den Reibungsgliedern beide Glieder in (6 a) und das Glied  $pv_t$  in (6 c'). Wir besprechen (54): Die Strömung ist in jedem Zeitpunkt im ganzen Gas dieselbe und nimmt im Lauf der Zeit exponentiell zu oder ab, je nach dem Vorzeichen von  $b$ ; die Dichte jeder Gasschicht bleibt zeitlich unverändert; der Druck jeder Gasschicht ist proportional der in ihr enthaltenen Masse und verhält sich zeitlich wie die Strömungsgeschwindigkeit. Es gibt eine Art Stoßwellen, aber wieder nur für physikalische Grenzzustände:  $\varrho_t(x, t)$  kann nur für  $\varrho \rightarrow \infty$  selbst unendlich groß werden. Auch die übrigen Differentialquotienten der Zustandsgrößen nach  $x$  und  $t$  können nur für  $\varrho = 0$  oder  $\infty$  selbst  $\infty$  werden.

Die Funktionen in (53 d) verhalten sich ähnlich wie die in (54); nur gibt es für (53 d) außer der Grenze  $p = \infty$ , die bei  $m = \infty$  liegt, noch die Grenze  $p = 0$  für das physikalisch realisierbare Gebiet; beide Grenzen wandern.

II. (48) ist in § 7 auf  $x, t$  umgerechnet; Stoßwellen gibt dieses Integral nicht.

III. (34) ist in § 6 diskutiert; auch hier gibt es keine Stoßwellen.

IV. Das Integral (56) bringt alle Glieder in (6 a), (6 c') zum Verschwinden und das Reibungsglied in (6 b). (56) ist aus (54) durch Grenzübergang gewonnen und unterscheidet sich im physikalischen Verhalten nicht wesentlich von (54).

V. Für das Integral (58) verschwindet das erste Glied in (6 b) und (6 c'); alle Reibungsglieder sind von Null verschieden. Bei diesem Integral, das zwei willkürliche Funktionen enthält, wollen wir eine ausführlichere Diskussion geben.

Zunächst die Anfangswertaufgabe. Wir zeigen, daß durch das Vorgeben von  $v$  und  $T$  für einen bestimmten Zeitpunkt im ganzen Raum die Funktionen  $f$  und  $g$  festgelegt sind. Für  $t = 0$  sei also gegeben:

$$(61 a) \quad v(t = 0) \equiv F(x); \quad CT(t = 0) \equiv \mu G(x);$$

die Funktion  $m$  für  $t = 0$  bezeichnen wir mit  $m_a$ :

$$(61 b) \quad m(t = 0) \equiv m_a(x);$$

nach (58) und (61 a) ist:

$$x = g(m_a)$$

und

$$v(t = 0) = F(x) = F(g(m_a)) = \frac{dg(m_a)}{dm_a}.$$

Die letzte Beziehung muß eine Identität in  $m_a$  sein, also folgt für alle  $m$ :

$$(61\text{ c}) \quad \frac{dg(m)}{dm} = F(g(m)) = F(x - ut);$$

bei der letzten Umformung ist wieder (58) benützt worden. Ebenso folgt:

$$CT(t=0) = \mu G(g(m_a)) = \mu \frac{df(m_a)}{dm_a};$$

und

$$(61\text{ d}) \quad \frac{df(m)}{dm} = G(x - ut).$$

Für  $u$  brauchen wir  $f(m)$  selbst; es ist

$$f(m) = \int G(g(m)) dm,$$

und nach (61 c):

$$dm = \frac{dg(m)}{F(g(m))};$$

daraus folgt:

$$(61\text{ e}) \quad f(m) = \int \frac{G(\alpha)}{F(\alpha)} d\alpha.$$

Man kann die Lösung (58) also in der Form darstellen:

$$(62) \quad u = \int \frac{G(\alpha)}{F(\alpha)} d\alpha; \quad v = tG(x - ut) + F(x - ut); \quad CT = \mu G(x - ut);$$

$$p = \frac{\mu G(x - ut)}{tG(x - ut) + F(x - ut)};$$

$F$  und  $G$  sind willkürliche Funktionen ihres Arguments, für  $t=0$  bedeuten sie gemäß (61 a) die Anfangsverteilungen von  $v$  und  $CT/\mu$ .

Wir untersuchen jetzt, ob die Differentialquotienten nach  $x$  und  $t$  unendlich werden können. Dazu führen wir die Abkürzung ein:

$$(63\text{ a}) \quad x - ut = \sigma$$

und erhalten aus (62):

$$(63\text{ b}) \quad u_x = \frac{G}{v} = \frac{CT}{\mu v} = \frac{p}{\mu}; \quad u_t = -\frac{v_x}{v^2} = -\frac{1}{v^2} (tG_\sigma + F_\sigma) \frac{F}{v};$$

$$CT_x = \mu G_\sigma \frac{F}{v}; \quad p_x = \frac{\mu F}{v^3} (G_\sigma F - G F_\sigma);$$

$u_x$  ist also immer  $\geq 0$ ,  $u$  eine monotone Funktion von  $x$  bei festem  $t$ . Die Differentialquotienten (63 b) können nur da unendlich werden, wo  $F/v$ ,  $G/v$ ,  $G_\sigma$ ,  $F_\sigma$  oder  $tG_\sigma$  unendlich werden oder  $v$  Null wird. Daß die beiden zuerst genannten Möglichkeiten ausscheiden, kann man so einsehen: Als Anfangszustand müssen wir einen physikalisch möglichen voraussetzen, daher ist für  $t=0$ :  $G \geq 0$  und  $G \neq \infty$ , außerdem  $v > 0$  für alle  $x$ . Folglich gilt  $G \geq 0$ ,  $G \neq \infty$ ,  $F > 0$  für

alle  $\sigma$ . Das heißt: für  $t > 0$  ist  $v > 0$ ,  $T \geq 0$ ,  $T \neq \infty$ ,  $p \geq 0$ ,  $p \neq \infty$ . Grenzzustände treten also nicht auf. Wegen  $\frac{G}{v} = \frac{p}{\mu}$  wird  $\frac{G}{v}$  nicht  $\infty$ , wegen  $\frac{F}{v} = \frac{1}{tG} + 1$  und  $t \geq 0$  wird  $\frac{F}{v}$  nicht  $\infty$ .

$G_\sigma$  und  $F_\sigma$  könnten für bestimmtes  $\sigma$  unendlich werden, dann müßten sie aber für  $t = 0$  bei bestimmtem  $x$  auch unendlich sein, d. h. der Anfangszustand müßte bereits eine Stoßwelle dargestellt haben. Ist für  $t = 0$  wirklich eine Stoßwelle vorhanden gewesen, so bleibt sie Stoßwelle auch beim Weiterwandern. Ist aber zu Anfang keine Stoßwelle da, so entsteht durch das Verhalten von  $G_\sigma, F_\sigma$  auch keine. — Außerdem geht  $v$  in allen Gebieten, in denen  $G(\sigma) > 0$  ist, im Laufe der Zeit gegen  $\infty$ , die Dichte nimmt ab gegen Null,  $tG_\sigma$  könnte also für  $t \rightarrow \infty$  nur dort Stoßwellen geben, wo  $G = 0$  und  $G_\sigma \neq 0$  ist; das sind Punkte endlichen  $v$ -Wertes (wegen  $F > 0$ ). Für  $t = 0$  müßte an der entsprechenden Stelle  $x$  gewesen sein:  $T = 0$ ,  $T_x \neq 0$ , bei dem zugehörigen  $\sigma$  würde  $\rho_x$  für  $t = \infty$  selbst unendlich werden. Physikalisch sind solche Fälle wohl auch als Idealisierung unzulässig. — Aus den vorigen Überlegungen folgt auch, daß  $v$  nicht Null werden kann.

Die Differentialquotienten nach  $t$  bei festem  $u$  werden:

$$(63c) \quad \begin{cases} u_t = -\frac{uG}{v} = -\frac{up}{\mu}; & \rho_t = -\frac{1}{v^2} \left[ G - (tG_\sigma + F_\sigma) \frac{F}{v} u \right]; \\ C T_t = -\mu u G_\sigma \frac{F}{v}; & p_t = -\frac{\mu u F}{v^3} (G_\sigma F - G F_\sigma + G^2); \end{cases}$$

als neue Möglichkeit des Unendlich-werdens der Differentialquotienten kommt hier noch  $u \rightarrow \infty$  hinzu. Aber auch sie wird nicht realisiert, weil im Anfangszustand  $u$  nirgends unendlich gewesen sein kann (wenn unsere Lösung überall brauchbar sein soll), und weil  $u$  nach (62) dann auch für spätere  $t$  nicht unendlich werden kann; denn  $u$  bleibt ja immer die gleiche Funktion von  $\sigma$ .

Ein „Umkippen“ der Lösungen ist nicht möglich. Denn die einzigen Stellen, an denen die Differentialquotienten nach  $x$  und  $t$  unendlich werden können, sind die Unendlichkeitsstellen von  $G_\sigma, F_\sigma$ . Diese Stellen liegen bei bestimmten Werten  $\sigma_i$  von  $\sigma$ ; zu jedem  $\sigma_i$  gibt es bei festem  $t$  nur einen einzigen  $x$ -Wert, weil nach (63a)  $x = \sigma + ut$ , und weil  $u$  eine eindeutige Funktion von  $\sigma$  ist, denn  $u(t=0)$  muß eine eindeutige Funktion von  $x$  gewesen sein. Es werden also im Lauf der Zeit nicht mehr Stellen, an denen die Differentialquotienten  $\infty$  sind. Eine Veränderung der Kurvenform für die Zustandsgrößen von der Art, wie sie Abb. 1 darstellt, kann also hier nicht vorkommen.

Das Integral (62) unterscheidet sich darin wesentlich von den anderen Lösungen, die wir bisher untersucht haben, daß in den früheren Lösungen die Grenzzustände  $v = 0$  oder  $p = \infty$  zu allen Zeiten in den Lösungsfunktionen enthalten waren; in der Nähe dieser Punkte hörten die Lösungen auf, eine hinreichende Beschreibung des Vorgangs zu geben. Beim Integral (62) dagegen haben wir die Möglichkeit, solche Zustände für  $t = 0$  auszuschließen, weil  $F, G$  willkürliche Funktionen sind; wir haben gesehen, daß dann auch für spätere Zeiten solche Grenzzustände nicht realisiert werden.

Wir können daher zusammenfassen:

Die Reibung ist bei den Integralen (62) hinreichend, das Auftreten von Grenzzuständen und das Umkippen der Lösungskurven zu verhindern; die Wärmeleitung haben wir ja als vernachlässigbar vorausgesetzt. Wenn zu Anfang nicht schon Stoßwellen vorhanden waren, gibt es auch keine Stoßwellen. Waren solche vorhanden, so bleiben sie Stoßwellen. Die durch (62) dargestellten Wellen wandern und verändern ihre Form, das folgt aus (62) und (63a). An Beispielen sieht man, daß die Reibung die Formen glättet.

Soll die Lösung (62), (58) für  $\lambda \neq 0$  streng gelten, so entsteht nach § 9 entweder (37) oder (58a). — Gemäß (37), (47) ist  $G = \text{const}$ , also  $G_0 = 0$ ; das Unendlichwerden von  $tG_0$  kann dann also auch mathematisch nicht mehr vorkommen; alle an (62) angeknüpften Überlegungen gelten natürlich auch für diesen Fall. — Die Lösung (58a) lautet, auf  $x, t$  umgeschrieben:

$$(64) \quad u = \frac{x}{t}; \quad v = bx; \quad CT = \mu \frac{bx}{t}; \quad p = \frac{\mu}{t};$$

sie wird unter VI besprochen.

Die Entropie pro Gramm ist:

$$(65a) \quad S = C \left( \frac{1}{x-1} \lg T + \lg v \right) + \text{const},$$

also in unserem Fall (62), (58):

$$(65b) \quad \frac{S}{C} = \frac{1}{x-1} \lg f_m(m) + \lg [t f_m(m) + g(m)] + \text{Const}.$$

Daher wird bei festem  $m$ :

$$(65c) \quad \frac{1}{C} \frac{dS}{dt} = \frac{f_m}{t f_m + g_m} = \frac{CT}{\mu v} = \frac{p}{\mu} > 0;$$

die Entropie jeder Gasschicht nimmt bei den Vorgängen, die durch (58), (62) beschrieben werden, im Lauf der Zeit ständig zu.

Wir geben zwei Beispiele zu (62).

A. Wir setzen

$$F(\sigma) = B \mathfrak{C} \sigma^2 a \sigma; \quad G(\sigma) = \frac{A}{\mathfrak{C} \sigma^2 a \sigma};$$



$a, A, B$  sind willkürliche positive Konstanten. Dann ist überall  $G \geq 0$ ,  $G \neq \infty$ , und  $F > 0$ , wie physikalisch zu verlangen. Die Zustandsgrößen werden:

$$(66a) \begin{cases} v = \frac{A t}{\mathfrak{C} \sigma^2 a \sigma} + B \mathfrak{C} \sigma^2 a \sigma; & CT = \frac{\mu A}{\mathfrak{C} \sigma^2 a \sigma}; & p = \frac{\mu A}{A t + B \mathfrak{C} \sigma^2 a \sigma}; \\ u = \frac{A}{B a} \mathfrak{I} \mathfrak{g} a \sigma \cdot \left( 2 - \frac{1}{\mathfrak{C} \sigma^2 a \sigma} \right) + D. \end{cases}$$

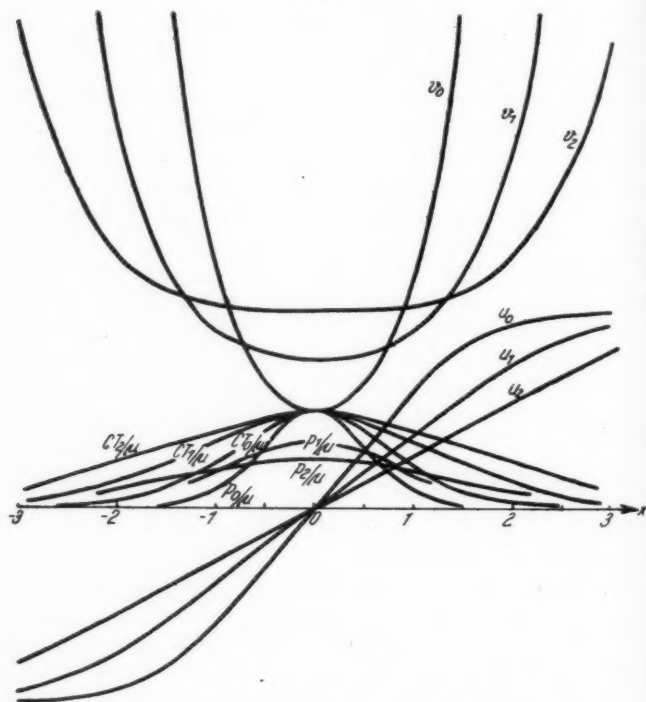


Abb. 2. Die Zustandsgrößen der Lösung (66a); es ist  $D = 0$ ,  $a = 1$ ,  $A = 1$ ,  $B = 1$  gesetzt. Die Kurven mit dem Index 0 gehören zu  $t = 0$ , die mit dem Index 1 zu  $t = 0,5$ , die mit dem Index 2 zu  $t = 1$

Das Verhalten für feste Zeitpunkte ist in Abb. 2 dargestellt, es ist  $D = 0$  angenommen, was keine Einschränkung bedeutet. Druck, Temperatur und Dichte sind für alle  $t$  bei  $x = 0$  am größten und nehmen nach außen (nach positiven und negativen  $x$ ) zu Null ab. Die Strömungsgeschwindigkeit ist positiv bei positivem  $x$ , negativ bei negativem  $x$ ; für große Absolutwerte von  $x$ , also in den äußeren Gasschichten, wird sie konstant. Die „Mittelpunkttempe-

ratur" bleibt dieselbe, ihr Bereich breitet sich aber räumlich immer weiter aus, jedoch nicht auf neue Gasschichten; jede Gasschicht behält vielmehr ihre Temperatur bei, denn es ist nach (58)  $T$  nur von  $m$  abhängig und für feste Gasschichten zeitlich unveränderlich. Die einzelnen Schichten dehnen sich eben immer weiter aus, der Druck sinkt, ebenso die Dichte. Stoßwellen gibt es nicht. Bei  $x = 0$  kann man sich eine Wand angebracht denken, der Vorgang wird dadurch nicht gestört, weil bei  $x = 0$  ständig  $u = 0$  bleibt, und weil wir die Wärmeleitung als vernachlässigbar ansehen wollten.

Diese Bemerkung gilt offenbar allgemein für die Lösungen (62) in der Form, daß bei einem bestimmten  $x$ -Wert für alle Zeiten  $u = 0$  ist. Denn  $u = 0$  bedeutet:

$$(66b) \quad 0 = \int \frac{G(\alpha)}{F(\alpha)} d\alpha + D,$$

wobei wir die Integrationskonstante  $D$  des Integrals ausdrücklich hingeschrieben haben.  $D$  ist willkürlich, daher kann  $u = 0$  immer erfüllt werden und gehört, wie man sieht, zu einem festen  $x$ -Wert. Geben wir  $D$  vor, so ist dieser  $x$ -Wert allerdings nicht notwendig reell. Es gibt höchstens ein solches  $x$ , weil nach (63b)  $u_x$  immer  $\geq 0$  ist,  $u$  daher bei festem  $t$  eine monotone Funktion von  $x$  ist. Stehende Wellen kann man also mit (62) nicht beschreiben, aber bei geeignet gewählten Funktionen das Verhalten von Störungen an einer festen Wand.

Das Zeichnen der Kurven geschieht in einfacher Weise aus der Kenntnis der Kurven für  $t = 0$ ; für  $t = 0$  ist  $x = \sigma$ , für späteres  $t$  findet man den  $x$ -Wert zu festem  $\sigma$  aus  $x = \sigma + ut$ .

B. Für  $t = 0$  sei:  $v = a_1$  für  $x < 0$ ,  $v = a_2$  für  $x > 0$ ;  $CT = \mu B$ ;  $a_1, a_2, B$  seien positive Konstanten, und  $a_1 > a_2$ . An der Stelle  $x = 0$  nimmt Dichte und Druck in Richtung nach positiven  $x$  sprunghaft zu. Für spätere Zeiten ist dann:

$$(66c) \quad v = Bt + a_i; \quad u = \frac{Bx + Da_i}{Bt + a_i}; \quad CT = \mu B; \quad p = \frac{\mu B}{Bt + a_i};$$

$D$  ist eine Konstante; für  $a_i$  ist  $a_1$  zu setzen, wenn  $\sigma < 0$ ,  $a_2$ , wenn  $\sigma > 0$ . Die Sprungstelle in  $v, p$  liegt ständig bei  $\sigma = 0$ , d. h.  $x = ut$ , also bei  $x = Dt$ , sie wandert mit der konstanten Geschwindigkeit  $D$ ;  $\sigma \leq 0$  bedeutet  $x \leq Dt$ . Die Strömungsgeschwindigkeit  $u$  ist überall stetig<sup>1)</sup>, aber ihre Differentialquotienten  $u_x, u_t$  haben bei

1) Daß wir kein Beispiel gewählt haben, bei dem außer  $p, v, T$  auch  $u$  überall endlich bleibt, hat seinen Grund in dem Streben nach einfacher Darstellung. Stetige Funktionen  $F(\sigma)$  oder  $G(\sigma)$ , die an einer Stelle  $\sigma$  unendlich steil abfallen und dort einen Wendepunkt haben, lassen sich zwar leicht angeben, aber das Integral, das nach (62) zur Berechnung von  $u$  auszuwerten wäre, ist dann nicht elementar oder übersichtlich auswertbar.

$x = Dt$  eine Unstetigkeit. Der Sprung in  $v$  bleibt ständig  $a_1 - a_2$ , wird aber relativ immer unbedeutender, weil  $v$  mit  $t$  anwächst; der Sprung in  $p$  wird absolut immer kleiner und auch relativ immer

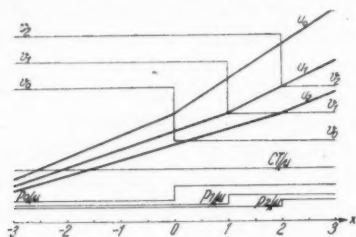


Abb. 3. Die Zustandsgrößen der Lösung (66 c) (Stoßwelle); es ist  $a_1 = 2,5$ ;  $a_2 = 1,5$ ;  $B = 1$ ;  $D = 2$  gesetzt. Der Index 0 bezieht sich auf  $t = 0$ ; 1 auf  $t = 0,5$ ; 2 auf  $t = 1$

unbedeutender, dasselbe gilt für den Knick in  $u$ , denn es ist nach (63 b)  $u_x = p/\mu$ . Die Reibung glättet also auch hier die Wellenform, vgl. Abb. 3.

VI. Für das Integral (58 a) verschwinden alle Glieder in (6 b) und das erste und letzte in (6 c). In  $x$  und  $t$  wird [vgl. (64)]:

$$(67) \quad u = \frac{x}{t}; \quad v = b x; \quad C T = \mu \frac{b x}{t}; \quad p = \frac{\mu}{t}.$$

Es ist notwendig  $t \geq 0$  und für  $b > 0$  auch  $x \geq 0$ ;  $t = 0$  ist ein singulärer Punkt, bei  $x = 0$  ist ständig  $\rho = \infty$ ,  $T = 0$ ,  $u = 0$  Stoßwellen gibt es nicht.

VII. Für das Integral (59 a) verschwindet nur das Reibungsglied in (6 b). In  $x$  und  $t$  wird mit der Abkürzung:

$$(68 a) \quad \tau = \frac{x}{t} + \frac{a t^{1-\kappa}}{(2-\kappa)(1-\kappa)}$$

aus (59 a):

$$(68 b) \quad \begin{cases} u = \frac{x}{t} - \frac{a t^{1-\kappa}}{2-\kappa}; & v = t \frac{d\tau}{d\Phi(\tau)}; & p = \frac{\mu}{t} + a t^{-\kappa} \cdot \Phi(\tau); \\ C T = \frac{d\tau}{d\Phi(\tau)} [\mu + a t^{1-\kappa} \Phi(\tau)]; \end{cases}$$

$\Phi$  ist eine willkürliche Funktion von  $\tau$ , es ist einfach die Umkehrfunktion zu der Funktion  $F$  von (59 a):

$$(68 c) \quad F^{-1}(\alpha) \equiv \Phi(\alpha);$$

$a$  ist eine willkürliche Konstante.

VIII. Für das Integral (59 b) verschwinden die beiden Glieder in (6 a), das zweite in (6 b) und die ersten drei in (6 c); das letzte

ist wegen der Voraussetzung  $\lambda = 0$  nicht vorhanden. Die Reibung spielt also keine Rolle. Führen wir die Abkürzung ein:

$$(69a) \quad \varphi = x + \frac{a t^2}{2},$$

so wird aus (59b) in  $x$  und  $t$ :

$$(69b) \quad u = -a t; \quad v = \frac{d\varphi}{d\Phi(\varphi)}; \quad p = a\Phi(\varphi); \quad C T = a\Phi(\varphi) \frac{d\varphi}{d\Phi(\varphi)};$$

$\Phi$  ist eine willkürliche Funktion von  $\varphi$  und hängt mit dem in (59b) vorkommenden  $F$  wieder gemäß (68c) zusammen. Wegen (69a) hat  $a\Phi(x)$  die anschauliche Bedeutung der Druckverteilung, wie sie für  $t = 0$  herrscht; gibt man diese vor, so ist die Lösung (69b) bestimmt. Für  $\Phi$  muß aus physikalischen Gründen gelten:  $a\Phi \geq 0$ ;  $\frac{d\varphi}{d\Phi} > 0$ . Während die Strömungsgeschwindigkeit von  $t = 0$  an mit der Zeit immer größer wird, bleiben die Verteilungen von  $v, p, T$  ihrer Form nach zeitlich unverändert, denn alle  $\varphi$ -Werte wandern mit derselben Geschwindigkeit  $dx/dt = -at = u$ . Der glättende Einfluß der Reibung kommt bei dieser Bewegung gar nicht zur Wirkung. Aus dem unverzerrten Fortwandern der Wellen folgt schon, daß ein Umkippen der Wellenform nicht vorkommen kann; ist eine Stoßwelle vorhanden, so bleibt sie unverändert erhalten.

#### § 11. Integrale, für welche alle Glieder in (6) von Null verschieden sind

Bei allen Lösungen, die wir bisher in dieser Arbeit angegeben haben, war mindestens ein Glied der Gl. (6) identisch Null; meist war das Reibungsglied in (6b) unter diesen Gliedern. Wir geben jetzt eine Klasse von Lösungen an, für welche alle Glieder von (6) von Null verschieden sind. Weder die Reibung noch die Wärmeleitung sollen vernachlässigbar sein.

Wir machen den Ansatz:

$$(70a) \quad P_t = 0.$$

Aus (11a) folgt dann:

$$(x P v + \mu v_t)_t = \lambda_2 \left[ \frac{(P v + \mu v_t)_m}{v} \right]_m.$$

Also können wir setzen:

$$(70b) \quad x P v + \mu v_t = S_m; \quad \lambda_2 \frac{(P v + \mu v_t)_m}{v} = S_t;$$

außerdem muß (11b) erfüllt werden. Wir versuchen den einfachen Ansatz:

$$(70c) \quad S = t f(m) + g(m).$$

Das gibt wegen (70b):

$$(71a) \quad \lambda_2 (Pv + \mu v_i)_m = v f(m),$$

und:

$$(71b) \quad \kappa P v + \mu v_i = t f_m + g_m.$$

Wegen (70a) ist:

$$(71c) \quad P = F(m).$$

Aus (71b) kann  $v$  berechnet werden:

$$(72a) \quad v = G(m) \cdot \exp\left(-\frac{\kappa t F(m)}{\mu}\right) + \frac{1}{\kappa F(m)} \left(t f_m + g_m - \frac{f_m \mu}{\kappa F(m)}\right).$$

Dabei ist  $F \neq 0$  vorausgesetzt worden;  $P = 0$  würde  $v$  wegen (11b), (71a,b) zu einer Funktion von  $m$  allein machen und das Reibungsglied in (6b) wieder zum Verschwinden bringen.

Außerdem muß (11b) erfüllt werden:

$$F_{mm} + G(m) \cdot \frac{\kappa^2 F^2(m)}{\mu^2} \cdot \exp\left(-\frac{\kappa t F(m)}{\mu}\right) = 0;$$

wir setzen daher:  $G = 0$ ;  $F_{mm} = 0$  und erhalten:  $F = a(m + m_0)$ , und da wir  $m_0$  Null setzen können, schließlich:

$$(72b) \quad P = a m; \quad v = \frac{1}{\kappa a m} \left(t f_m + g_m - \frac{\mu f_m}{\kappa a m}\right).$$

Jetzt bleibt nur noch (71a) zu erfüllen. Einsetzen von (72b) gibt die zwei Bedingungen für  $f$  und  $g$ :

$$(72c) \quad \lambda_2 f_{mm} = \frac{f f_m}{a m}; \quad \lambda_2 \left[g_m + \frac{\mu f_m}{\kappa a m} (\kappa - 1)\right]_m = \frac{f}{a m} \left[g_m - \frac{\mu f_m}{\kappa a m}\right].$$

Sie sind bestimmt erfüllbar, weil man aus der ersten  $f$  berechnen kann, und dann aus der zweiten  $g$ . Unser Ansatz gibt also wirklich Lösungen.  $f_m$  setzen wir als von Null verschieden voraus; sonst würde  $v$  nur von  $m$  abhängig werden und das Reibungsglied in (6b) wieder verschwinden. Die erste Gl. (72c) ist homogen in  $m$ , kann leicht integriert werden und gibt:

$$(73a) \quad f = -a \left[ \frac{\gamma((cm)^\gamma + 1)}{(cm)^\gamma - 1} + 1 \right];$$

dabei ist gesetzt:

$$(73b) \quad \alpha = \lambda_2 a;$$

$\gamma$  und  $c$  sind Integrationskonstanten.

Wir berechnen  $g_m$  aus der zweiten Gl. (72c):

$$(73d) \quad \begin{cases} g_m = e^{\int \frac{f}{a m} dm} \cdot \left[ \int \Phi(m) e^{-\int \frac{f}{a m} dm} dm + A \right]; \\ \Phi(m) = -\frac{\mu \lambda_2}{\kappa a} \left[ \frac{f f_m}{a m^2} + (\kappa - 1) \left( \frac{f_m}{m} \right)_m \right]. \end{cases}$$

$A$  ist eine Integrationskonstante. Die Ausdrücke in (73d) lassen sich vereinfachen. Wegen (72c) ist

$$\int \frac{f}{\alpha m} dm = \lg f_m;$$

die eckige Klammer in  $\Phi$  wird:  $\frac{f_m}{m^2} \left( \frac{x}{\alpha} f - (x-1) \right)$ ; das gibt:

$$g_m = f_m \left[ -\frac{\mu \lambda_2}{x \alpha} \int \frac{1}{m^2} \left( \frac{x}{\alpha} f - (x-1) \right) dm + A \right].$$

An (72b) erkennt man, daß die Konstante  $A$  nur eine Verschiebung der Zeitzählung bedeutet, wir können sie daher gleich Null setzen. Aus (73a) schließt man auf:

$$(73e) \quad f_m = \frac{2 \alpha \gamma^2 c^\gamma m^{\gamma-1}}{(cm)^\gamma - 1},$$

und:

$$\frac{x}{\alpha} f - (x-1) = -x(\gamma+2) + 1 - \frac{2x\gamma}{(cm)^\gamma - 1}.$$

Also schließlich:

$$(73f) \quad g_m = -\frac{2 \lambda_2 \mu \gamma^2 c^\gamma m^{\gamma-1}}{((cm)^\gamma - 1)^2} \left\{ \frac{x(\gamma+2) - 1}{x m} - 2\gamma \int \frac{dm}{m^2 ((cm)^\gamma - 1)} \right\}.$$

Man erhält so die Lösung:

$$(74) \quad \left\{ \begin{aligned} K &= \frac{1}{x \alpha} \left\{ t \iint \frac{f_m}{m} dm dm + \iint \frac{1}{m} \left( g_m - \frac{\mu}{x \alpha} \frac{f_m}{m} \right) dm dm \right\} - \frac{a m t^2}{2}; \\ x &= \frac{1}{x \alpha} \left\{ t \int \frac{f_m}{m} dm + \int \frac{1}{m} \left( g_m - \frac{\mu}{x \alpha} \frac{f_m}{m} \right) dm \right\} - \frac{a t^2}{2}; \\ u &= \frac{1}{x \alpha} \int \frac{f_m}{m} dm - a t; \quad v = \frac{1}{x \alpha m} \left\{ t f_m + g_m - \frac{\mu}{x \alpha} \frac{f_m}{m} \right\}; \\ CT &= \frac{1}{x} \left\{ t f_m + g_m + \frac{\mu(x-1)}{x \alpha} \frac{f_m}{m} \right\}; \quad p = a m + \frac{\mu f_m}{t f_m + g_m - \frac{\mu}{x \alpha} \frac{f_m}{m}}; \\ P &= a m; \end{aligned} \right.$$

$a, c, \gamma$  sind willkürliche Konstanten.

Für eine feste Gasschicht gilt:  $x$  ist eine quadratische Funktion von  $t$ ;  $u, v, T$  sind lineare Funktionen von  $t$ ; das Verhalten von  $p$  ist durch das von  $v, T$  bestimmt.

Bemerkenswert ist, daß je nach dem Vorzeichen von  $\frac{f_m}{\alpha m}$  das spezifische Volumen einer Gasschicht entweder ständig zu- oder abnimmt.

1. Wenn  $\frac{f_m}{a m} < 0$ , so gilt, weil  $v$  und  $T$  für  $t = 0$  positiv gewesen sein müssen:

$$(75) \quad \left(g_m - \frac{\mu}{\kappa a} \frac{f_m}{m}\right) \frac{1}{a m} > 0; \quad g_m + \frac{\mu(\kappa - 1)}{\kappa a} \frac{f_m}{m} > 0;$$

also weiter:

$$g_m - \frac{\mu}{\kappa a} \frac{f_m}{m} > 0; \quad a m > 0; \quad f_m < 0.$$

$T$  und  $v$  nehmen daher beide in Richtung auf Null ab;  $T = 0$  wird früher erreicht als  $v = 0$ , nämlich für

$$t = - \frac{g_m + \frac{\mu(\kappa - 1)}{\kappa a} \frac{f_m}{m}}{f_m} \equiv \tau;$$

zu diesem Zeitpunkt  $\tau$  hat  $v$  den positiven Wert:

$$v(\tau) = - \frac{\mu f_m}{\kappa a^2 m^2};$$

$p(\tau)$  ist Null, wie aus der Gasgleichung folgt. Bei diesem Vorgang nimmt also die Dichte der Gasschicht ständig zu bis auf  $1/v(\tau)$ , die Temperatur und der Druck nehmen auf Null ab.

2. Wenn  $\frac{f_m}{a m} > 0$  ist, gelten wieder die Ungleichungen (75). Sie können erfüllt werden entweder a) durch:

$$(75a) \quad g_m - \frac{\mu}{\kappa a} \frac{f_m}{m} > 0; \quad a m > 0;$$

dann ist auch  $f_m > 0$ ; oder b) durch

$$(75b) \quad g_m - \frac{\mu}{\kappa a} \frac{f_m}{m} < 0; \quad a m < 0; \quad f_m < 0; \quad g_m - \frac{\mu}{\kappa a} \frac{f_m}{m} > - \frac{\mu f_m}{a m}.$$

Im Fall a) wächst  $T$  im Laufe der Zeit immer weiter an, ebenso  $v$ ; der Endzustand (für  $t \rightarrow \infty$ ) ist  $T = \infty$ ,  $v = \infty$ ,  $p = a m$ . Im Fall b) nimmt  $T$  ständig ab und  $v$  ständig zu; der Endzustand ist derselbe wie im Fall 1.

Es scheint möglich, mit den hier geschilderten Methoden auch für andere Zustandsgleichungen Integrale der Bewegungsgleichungen zu finden, z. B. für die nach Tammann benannte Zustandsgleichung:

$$(p + a)(v - b) = C T,$$

in der  $a, b, C$  Konstante sind.

Gießen, Institut für theoretische Physik, 12. Juli 1941.

(Eingegangen 13. Juli 1941)



ge.

$\Gamma = 0$

rgang

$\Gamma(r)$

(75).

$f_m$   
m

er an

$= a m$

ustand

auch

ungen

chung:

Anzahl  
70001.